



TITLE:

# 液体の動的臨界現象と音波

AUTHOR(S):

原田, 義文

---

CITATION:

原田, 義文. 液体の動的臨界現象と音波. 物性研究 1975, 25(3): 167-229

ISSUE DATE:

1975-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89081>

RIGHT:

# 液体の動的臨界現象と音波<sup>\*)</sup>

福井大学・応物 原 田 義 文

- § 1 はじめに
- § 2 音波の熱力学的緩和現象論
- § 3 臨界現象の音波緩和現象
  - 3-1 二成分臨界溶液の Fixman 理論
  - 3-2 川崎のモード結合理論と音波の臨界緩和
  - 3-3 二成分臨界溶液の音波緩和現象と Background の補正
- § 4 水溶液の音波の異常吸収
  - 4-1 化学平衡緩和
  - 4-2 拡散の緩和現象
  - 4-3 構造緩和現象と揺ぎ
- § 5 擬似臨界現象と構造相転移
  - 5-1 臨界状態への接近
  - 5-2 擬似臨界現象の音波緩和
  - 5-3 擬似臨界溶液状態の成立条件
  - 5-4 擬似臨界緩和吸収と Background の緩和
- § 6 おわりに

## § 1 は じ め に

液体の動的臨界現象の研究は、近年急速に発展した理論的基盤を基礎に実験的にも著しい進歩をとげたといえよう。特に、光散乱による研究はレーザー光を用いた Rayleigh 散乱の spectrum の観測より simple liquid, binary mixture の臨界点近傍での輸送係数の動的挙動をとらえることが可能となり、臨界現象の研究に有力な手段を提供した。

光散乱による研究手段は、臨界点近傍のゆらぎの時間変化を精密に測定できるために、高く評価された実験手段といえるが、超音波による研究も光散乱ではえられない液体の本性を強く反映した bulk viscosity の測定が可能となり（縦波音波の場合）臨界現象の研究に有効な情報を取りだす測定手段といえる。臨界近傍で音波の異常吸収が観測されることは、古くから知られていたが、初期の頃はその原因として密度の揺ぎに基づく散乱で音波が強く吸収されると考えられていた。

Lucas,<sup>1)</sup> Brown-Richardson<sup>2)</sup>, Breazeale<sup>3)</sup> は、この理論を支持していたが、散乱による吸収は理論では周波数の 4 乗に依存するはずのものが実験では  $\alpha/f^2$  が周波数  $f$  と共に減少する結果となった。

1952 年に、Chynoweth-Shinider は Xenon の超音波吸収の原因として、cluster の生成、消滅により cluster のこわれたあとの部分へ周囲からの拡散によって分子再配列がおこなわれるため、また各々の cluster の大きさが、異なるために緩和時間の分布があるとして、構造緩和現象を考えた。通常の液体の構造緩和現象ではその緩和時間が  $10^{-13}$  sec の Order になるといわれているが、臨界点近傍では、構造的な相関が、数個の分子をはるかにこえた、 $10^9$  個あるいはそれ以上の分子の集団を含むために、その緩和時間は  $10^{-6}$  sec となり、構造緩和の従来のものと order が  $10^{-7}$  sec も差があることになる。また一方臨界現象の音波の緩和現象を単一緩和現象で解析した例はいくつもあるが、全て単一緩和の理論から大きくはずれる結果となっている。これらの結果からわかる様に、熱力学的緩和現象論では、臨界現象の揺ぎの相関を議論できず緩和時間は波数に依存するようになるとする考えかたがここでもまれてくる。つまり、臨界現象の超音波の吸収の原因は、臨界点近傍では order-parameter の揺ぎの相関距離が異常に長くなり、その長波長の揺ぎが、音波と couple して散逸していくためである。このことは、最初に Fixman<sup>4)</sup> (1962 年) が、その後よく define された川崎の与えた mode-mode coupling 理論<sup>5)</sup> として知られており、臨界輸送現象をよく特徴づけていることが実験

的にも確認されている。

超音波による二成分臨界溶液の二次相転移や液体-気体相転移の研究は、このように1962年を境にして、液体の音波の緩和現象を主流とする音波物性の研究に大きな転換期を迎えるようになる。1936年のLucasの音波の散乱理論以来30年近くも、理論的に解決しなかった理由は、非平衡臨界現象の理論的基盤が確立されていなかったことによる。

1967年の川崎-田中<sup>6)</sup>による二成分臨界溶液の臨界緩和理論が、体積粘性の寄与が支配的として、“体積粘性”の相関関数表示として提出された。1968年にKadanoff Swift<sup>7)</sup>は、液体-気体の臨界点近傍の輸送係数を決定するために、摂動論で hydrodynamical mode の decay rate を求めた、この理論は、相関関数を評価するために static scaling lawを導入した。この考えは Swift<sup>8)</sup>によって二成分臨界溶液の場合に拡張された。

1970年の川崎の液体-気体の臨界点近傍の音波の理論は、拡張された川崎の mode-mode coupling 理論<sup>5)</sup>としてよく知られており音波に限らず光散乱の実験(Rayleigh 散乱の decay rate)にも適用できるために、また変数のとり方を変えれば、二成分臨界溶液の場合にも適用できて、現在この理論が用いられている。

液体-気体相転移の超音波による実験的研究は、1960年代の後半から、臨界現象の時流に則した実験が行われる様になったが、中でも成功をおさめたとみられるごく最近の Thoen - Garland<sup>9)</sup> の Xenonの実験があげられる。

単純液体の超音波の実験は数10編の論文があるが、殆んどは限られた実験条件で理論解析を行うには十分な条件とはいえない。

二成分臨界溶液の場合は、事情がかなり違っていて、臨界現象以外の分子の local conformationや、local configurationに関係した Backgroundの補正を考慮しない限り、universal なとり扱いが必ずしも出来そうにない。最近の光散乱の実験では、scaleされた decay-rate を用いて、単純液体、二成分溶液ともに universal な実験結果の整理に成功したきざしはあるが、実験精度の限界でこれ以上のことを議論できる段階ではない。二成分臨界溶液の超音波の研究は、かなりの数にのぼる論文<sup>12) ~ 24)</sup>があるが、こゝで議論できる臨界現象の研究に則した実験条件を満足しているものは少ない。比較的的成功をおさめた実験としては、D'Arrigo, Mistura, Tartaglia<sup>10)</sup>のグループ

原田義文

による anilin-cyclohexan があげられる。

また、一方、臨界現象のちがった一つの側面として、見かけ上、相分離を示さないアルコール水溶液 (t-butanol-water) が、臨界輸送現象と類似の挙動をとることを筆者が、指摘し、<sup>11)</sup> これを構造相転移をともなう擬似臨界現象であるという提案をしたが、まだ確かなことはわかっていない。こゝでは主として擬似臨界現象の音波の緩和現象を理解して頂く意味で、従来の研究者による臨界現象の音波による研究の解説と筆者の提案した臨界現象の音波吸収の Back-ground の補正<sup>25)</sup>を紹介したい。

## § 2 音波の熱力学的緩和現象論

ここでは、臨界現象の音波緩和現象と直接のつながりはないが、臨界現象の背景の緩和現象とは関係するので従来からよく知られている音波の緩和現象の熱力学的記述にふれておくことにしよう。音波の分子的吸収と分散の現象に関する論文は古くから多くの理論的取扱ひがあり数 10 編の論文がある。<sup>26)~27)</sup> 能本により要約されているように、Herzfeld と Rice<sup>28)</sup> Kneser<sup>29)</sup> Bourgin<sup>30)</sup> を始め Bergmann<sup>31)</sup> Vigoureux<sup>32)</sup> Richardson<sup>33)</sup> Kudrjawzew<sup>34)</sup> Mikhailov<sup>35)</sup> Hiedemann<sup>36)</sup> 能本<sup>37)</sup> の著書、Kneser<sup>38)</sup> Markham, Beyer と Lindsay<sup>39)</sup> Karim と Rosenhead<sup>40)</sup> Petralia<sup>41)</sup> Dubois<sup>42)</sup> Sette<sup>43)</sup> と Richardson<sup>44)</sup> の総合報告などがある。Markham, Beyer と Lindsay<sup>39)</sup> は音波の緩和現象に関する既存の理論のすぐれた分析をおこない、これ等の理論を 4 つの群に分類している。(1)速度論 (Chemical kinetic theory) によるもので 1904 年の Jeans の仕事に始まり、Bourgin<sup>30)</sup> Saxton の論文を含むもの (2)非可逆過程の熱力学の方法では Herzfeld と Rice<sup>28)</sup> にはじまり、Henry<sup>45)</sup> Eucken と Becker<sup>46)</sup> Hoff Lu<sup>47)</sup> Mandelstam と Leontovich, Damköhler<sup>48)</sup> Meixner<sup>49)</sup> De Groot<sup>50)</sup> の論文がある。また Bauer<sup>51) 52)</sup> の著書では Meixner の理論を中心に緩和現象論を展開している。(3)統計熱力学的取扱ひはきわめて少く、Kneser<sup>29) 38)</sup> Markham, Landau と Teller<sup>53)</sup> の論文など、その後発展した理論として最近の臨界現象の音波吸収に関して、Fixman<sup>4)</sup> 川崎一中<sup>6)</sup> Kadanoff と Swift<sup>7)</sup> 川崎<sup>5)</sup> の理論があげられる。(4)現象論的なもので(3)とも関連するが、Frenkel と Obrastzov の理論があり、Navier-Stokes の方程式と Maxwell の応力緩和の式から導かれる。この理論では熱力学的な圧力と流体力学的な圧力の関係についてある仮定をしている。また能本は液体と気体の両方に使える音波の分子的吸収

液体の動的臨界現象と音波と分散の式を現象論的に導いている。能本の理論は緩和方程式が Herzfeld のものと等価であるが違った点は、温度又はエネルギーの緩和現象を考える代りに圧力の緩和現象を考えている点である。また一般に音波の吸収は古典吸収（粘性と熱伝導、熱輻射による吸収係数）の数 10 倍以上にも達する分子的吸収や化学吸収その他の原因による余分の寄与がある。単原子分子気体では、分子振動がないから実験的にも古典吸収で説明がつく場合もあるが、多原子分子気体では分子の内部回転、分子振動など分子内自由度と外部自由度の間のエネルギー交換により音波が吸収される。液体の場合も分子の内部自由度と外部自由度（並進の自由度）との間のエネルギー交換があり、多原子分子液体のばあいには、多原子分子気体のばあいと同様に分子の並進エネルギーと分子内振動エネルギーとの交換による振動緩和もある。<sup>54)</sup> ベンゼン、二硫化炭素、その他の多くの液体の音波吸収はこの機構によることが知られている。<sup>55) 56)</sup> しかし、液体のばあい種々の吸収機構が重なって生ずることが多く、かならずしもこれらの吸収機構を分離することは出来ない。上述したように音波の吸収に寄与する分子的吸収のありかたは原理的に、数種の分子内自由度がある場合次の 3 つの励起モードで区別できる。<sup>54)</sup>

(1) Excitation in parallel

各々の分子内自由度が他の独立な外部自由度とエネルギー交換する。

(2) Excitation in series

ある特定の振動の自由度のみが直接 collision で並進のエネルギーとエネルギー交換する。しかしながら、一般にこの場合は不可能となる。それは、量子論によって共鳴の近傍や強い非調和振動子の場合をのぞいては、異った振動モードは異ったサイズの量子をもつからである。

(3) Excitation in complex collision

この機構は(2)を Schwartzによって修正されたもので、collision によってのみおこるが、他の振動モードから 1 つの振動モードへエネルギーが供給され量子のサイズの違いが並進エネルギーとエネルギー交換する。

このように、励起モードの区別ができて、緩和時間が接近してくると実験的には緩和時間の分布をとまなうような broad 緩和スペクトルを示すようになる。これは液体の分子が複雑な場合や、臨界溶液または二成分会合性液体のように(1)と(3)の重なるのためにまた各々のモード間に数種あるいはそれ以上の接近したエネルギー状態をもつ場合各々

原田義文

のモードを分離することが不可能となる。

しかし、限られた条件でモードの分離ができる場合は各々の緩和時間が十分に離れていて単一緩和の重ね合わせで表現できるときである。また液体の分子に加わる力がフックの法則からわずかずれるとポテンシャル・エネルギーの高次の項があるので厳密にはモードの分離はできないことになる。以上のように物質の内部遷移に基づいた分子的吸収に関して概観したが、以下に音波の緩和現象の熱力学的記述を紹介する。

これは Meixner の<sup>57)~61)</sup> 理論を主流とする Bauer,<sup>51)~52)</sup> Bourgin,<sup>30)</sup> Davies と Lamb,<sup>62)</sup> Groot と Mazur,<sup>63)</sup> Herzfeld と Litovitz,<sup>64)</sup> Kneser,<sup>29)</sup> Landau と Teller<sup>53)</sup> の仕事を Bauer が要約したもので非可逆過程の熱力学の範囲にかぎる音波の緩和現象論である。ここでは自由音場内の均一系での閉鎖系の非可逆過程である。いま系内にある反応があり、音波の圧力変化による平衡移動がある緩和時間を持ち、その平衡移動が体積変化をもたらす場合を考察する。また圧力変化と体積変化との間に位相差が生ずるものとする。ここでの反応は広義の反応を意味する。例えば分子内自由度へのエネルギー伝達とか分子の会合、高速度の化学反応などを含む。いま  $r$  個の反応方程式を一般化して

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i\alpha} [M_i] \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu'_{i\alpha} [M_i] \quad (1)$$

$$(\alpha=1 \dots\dots\dots r)$$

とする。ここで  $\nu_{i\alpha}$ ,  $\nu'_{i\alpha}$  は物質の化学量論係数である。反応の進行による  $M_i$  の分子のモル数の変化  $dn_i$  について  $dn_i/\Delta\nu_i$  は  $i$  によらず一定でなくてはならないからこれを  $d\xi_\alpha$  とおく。

$$\frac{dn_1^\alpha}{\Delta\nu_{1\alpha}} = \frac{dn_2^\alpha}{\Delta\nu_{2\alpha}} = \dots\dots\dots = d\xi_\alpha \quad (2)$$

$d\xi_\alpha$  は  $\alpha$  の反応が進行する微分量を表わす。 $\xi_\alpha$  は進行度変数 (progress variable) 又は order parameter。ここでの order parameter は混同しないように相転移の order parameter と一応区別しておく。そうすると  $\xi_\alpha$  と体積  $V$  を仕事座標にとって親和力 (affinity) が定義できる。

$$A_{\alpha} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_{\alpha}} \right) = - \sum_i \mu_i \Delta \nu_{i\alpha} \quad (3)$$

ここで  $\Phi$  は熱力学ポテンシャル,  $\mu_i$  は chemical potential である。

また phenomenological equation として

$$\dot{\xi}_{\alpha} = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} A_{\beta} \quad (\alpha, \beta=1, \dots, r) \quad (4)$$

これらの  $r$  個の方程式は column vector  $\dot{\xi}$  と対応した affinity から構成された column vector  $\mathbf{a}$  を導入することによってベクトル方程式として表現できる。

$$\dot{\xi} = \mathbf{L} \mathbf{a} \quad (5)$$

ここで matrix  $\mathbf{L}$  は Onsager の現象論係数  $L_{\alpha\beta}$  の square matrix である。外部変数  $x$ ,  $y$  は熱力学的な共役量でたとえば  $p$  から  $s$  の組で表現して affinity  $A$  は  $(x, y, \xi)$  の関数となる。親和力  $A$  を平衡点  $(x_0, y_0, \xi_0)$  のまわりで  $\mathbf{a}$  の成分に関する化学状態方程式を展開して

$$\mathbf{a} = -\mathbf{P}\xi + \mathbf{P}_x(x - x_0) + \mathbf{P}_y(y - y_0) \quad (6)$$

ここで square matrix  $\mathbf{p}$  は  $-\left(\frac{\partial A_{\beta}}{\partial \xi_{\alpha}}\right)_{xy}$ ,  $\mathbf{p}_x$ ,  $\mathbf{p}_y$  は  $\left(\frac{\partial A_{\beta}}{\partial x}\right)_{\xi y}$ ,  $\left(\frac{\partial A_{\beta}}{\partial y}\right)_{\xi x}$  をそれぞれ代表している column vector である。(6)と(5)から緩和方程式がえられる。

$$\dot{\xi} = -\mathbf{L}\mathbf{P}\xi + \mathbf{L}\mathbf{p}_x(x - x_0) + \mathbf{L}\mathbf{p}_y(y - y_0) \quad (7)$$

外部変数が一定 (外力のない場合)  $x \equiv x_0$ ,  $y \equiv y_0$ ,  $\xi$  の緩和方程式は

$$\xi = \{ \exp[-\mathbf{L}\mathbf{P}t] \} \xi(t=0) \quad (8)$$

おのものの  $\xi_{\alpha}$  は緩和時間もち

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}} = -\mathbf{L}_{\alpha\alpha} \left( \frac{\partial A_{\alpha}}{\partial \xi_{\alpha}} \right)_{xy} \quad (9)$$



ここで  $L > 0$ ,  $(\frac{\partial A_\alpha}{\partial \xi_\alpha})_{xy} > 0$ ,  $\tau \xi_y > 0$

このように緩和時間  $\tau$  は外部変数のとりかたで各々 4 つの定義が可能となる。

つぎに外部変数  $x$  が変化するばあいの dynamic equation をみちびくために音波の場合には  $x = p$  が変動し,  $y = s$  は一定に保たれ order parameter  $\xi$  そのものは観測されず別の外部変数  $z = V(z(x, y, \xi))$  の変化が観測されるものとする。いま平衡点  $z_0 = z(x_0, y_0, \xi_0 = 0)$  のまわりで従属な外部変数の状態方程式を展開して再び  $(\frac{\partial z}{\partial \xi_\alpha})_{xy}$  は vector  $\mathbf{Z}$  で整理して

$$z - z_0 = \tilde{\mathbf{z}} \xi + (\frac{\partial z}{\partial x})_{\xi y} (x - x_0) + (\frac{\partial z}{\partial y})_{\xi x} (y - y_0) \quad (10)$$

ここで  $\tilde{\mathbf{z}}$  は  $\mathbf{z}$  の transposed vector である。

(7) をかきかえて

$$(j\omega \mathbf{E} + \mathbf{LP}) \xi = \mathbf{Lp}_x (x - x_0) + \mathbf{Lp}_y (y - y_0) \quad (11)$$

ここで  $\mathbf{E}$  は単位 matrix で状態の正弦的变化より要請される。この式に逆 matrix  $(j\omega \mathbf{E} + \mathbf{LP})^{-1}$  をかけて

$$\begin{aligned} \xi &= (j\omega \mathbf{E} + \mathbf{LP})^{-1} [\mathbf{Lp}_x (x - x_0) + \mathbf{Lp}_y (y - y_0)] \\ &= (j\omega \mathbf{L}^{-1} + \mathbf{P})^{-1} [\mathbf{p}_x (x - x_0) + \mathbf{p}_y (y - y_0)] \end{aligned} \quad (12)$$

これと(10)より次の dynamic equation を得る。

$$\begin{aligned} z - z_0 &= \left\{ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_{\xi y} + \tilde{\mathbf{z}} (j\omega \mathbf{L}^{-1} + \mathbf{P})^{-1} \mathbf{p}_x \right\} (x - x_0) \\ &\quad + \left\{ \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_{\xi x} + \tilde{\mathbf{z}} (j\omega \mathbf{L}^{-1} + \mathbf{P})^{-1} \mathbf{p}_y \right\} (y - y_0) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、effectiveな複素状態係数  $(\frac{\partial z}{\partial x})_y^{\text{eff}}$  は Meixner が1959年に求めた型と同型になる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{\text{eff}} &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} + \tilde{\mathbf{z}} (\mathbf{j} \omega \mathbf{L}^{-1} + \mathbf{P})^{-1} \mathbf{p}_x \\ &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} + \tilde{\mathbf{z}} (\mathbf{j} \omega (\mathbf{LP})^{-1} + \mathbf{E})^{-1} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{p}_x \end{aligned} \quad (14)$$

(14)の第2項は、matrix  $(\mathbf{j} \omega (\mathbf{LP})^{-1} + \mathbf{E})^{-1} \mathbf{P}^{-1}$  の vector  $\mathbf{z}$  と  $\mathbf{p}_x$  の bilinear formとなる。また matrix  $\mathbf{L}$  と  $\mathbf{P}$  は diagonal で diagonal matrix  $(\mathbf{LP})^{-1}$  は簡単にえられる。Matrix  $(\mathbf{j} \omega (\mathbf{LP})^{-1} + \mathbf{E})$  は  $(1 + \mathbf{j} \omega \tau_{\alpha}^{xy})$  なる量を含んでいる。bilinear form にするため  $\mathbf{z}$  と  $\mathbf{p}_x$  の対応した成分に要素  $-(\frac{\partial \xi_{\alpha}}{\partial A})_{xy} / (1 + \mathbf{j} \omega \tau_{\alpha}^{xy})$  をかけることにより(14) は次式のようにかきかえられる。

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y^{\text{eff}} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\xi y} - \sum_{\alpha} \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)_{xy} \left(\frac{\partial \xi_{\alpha}}{\partial A}\right)_{xy} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{\xi y}}{1 + \mathbf{j} \omega \tau_{\alpha}^{xy}} \quad (15)$$

ここで  $x \equiv -P$ ,  $y \equiv S \equiv S_0$ ,  $Z \equiv \rho = \frac{M}{V}$  とえらび

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s \quad (16)$$

なる関係を用いて

$$-\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s^{\text{eff}} = -\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\xi s} - \frac{\rho}{V} \sum_i \frac{[\tilde{\mathbf{X}}_i (\partial \mathbf{V} / \partial \xi)_{ps}]^2 \tau_i}{1 + \mathbf{j} \omega \tau_i} \quad (17)$$

あるいは

$$\kappa_s^{\text{eff}} = \kappa_s^{\infty} + \frac{1}{V} \sum_i \frac{[\tilde{\mathbf{X}}_i (\partial \mathbf{V} / \partial \xi)_{ps}]^2 \tau_i}{1 + \mathbf{j} \omega \tau_i} \quad (18)$$

こうして、多重緩和現象の一般化が可能となる。

(18)の分子は断熱圧縮率の normal reaction の寄与を与える。したがって effective な断熱圧縮率は

$$\kappa_s^{\text{eff}} = \kappa_s^{\infty} + \sum_i \frac{\sigma_i \kappa_s}{1 + j\omega\tau_i} \quad (19)$$

とかける。また、音波の伝播方程式のラプラスの関係から得られるよく知られた音速と圧縮率の式

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \kappa_s \rho \quad (20)$$

を用いて多重緩和現象の分散関係式がえられる。

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \sum_i \frac{\epsilon_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (21)$$

$$\mu \frac{c_0^2}{c^2} = \pi \sum_i \frac{\epsilon_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (22)$$

ここで  $c_0$  は零周波数の音速、 $c$  は音速、 $\mu$  は一波長あたりの吸収、 $\epsilon_i$  は  $i$  番目の緩和強度、 $\tau_i$  は  $i$  番目の緩和時間である。また緩和強度は液体の場合 order parameter  $\xi$  の変化による系のエンタルピー、体積、および親和力の変化を  $\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)$ 、 $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P, T}$ 、 $\varphi = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \xi}\right)$  ( $\varphi$  は ordering coefficient) を用いて定圧比熱  $C_p$ 、熱膨張率  $\theta$ 、等温圧縮率  $\kappa_T$  の平衡値と瞬間値との差はそれぞれ

$$\delta C_p = -\frac{\Delta H^2}{T \varphi}, \quad \delta \theta = -\frac{\Delta H \cdot \Delta V}{T \varphi V}, \quad \delta \kappa_T = -\frac{\Delta V^2}{\varphi V}$$

と書かれ、これと熱力学の関係式

$$\kappa_s = \kappa_T - \frac{T V \theta^2}{C_p} \quad (23)$$

より緩和強度が次式であたえられる。

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{C_p^0}{C_p^\infty} \left[ \left( \frac{\delta \kappa_T}{\kappa_s^0} \right)^2 - (r-1) \frac{\delta C_p}{C_p^0} \right]^2 \\ &= \frac{(r-1) \delta C_p}{C_p^\infty} \left[ 1 - \frac{C_p^0 \Delta V}{V \theta \Delta H} \right]^2\end{aligned}\quad (24)$$

(24) で  $\delta \kappa_T \doteq 0$  あるいは  $\Delta V \doteq 0$  で [ ] 内の第2項の寄与が無視できる場合を熱緩和といい  $\delta C_p \doteq 0$  で比熱の緩和を無視できる場合を体積緩和という。通常の液体、溶液などではどちらかを無視できる場合は一般に少く両者の寄与が関係している場合が多い。水溶液の超音波の吸収機構は現在のところ真相がつかめておらず、緩和パラメーター（例えば緩和比熱  $\delta C_p$ ，緩和圧縮率  $\delta \kappa_T$ ，など）を音波の吸収のデーターを使って parameterization をおこない、適当な化学反応モデルをたてて解析すれば、そこそこの値がでてくるが見掛上合理的な説明ができてその真相を確かめる方法がなく化学反応（広義の意味で分子内遷移も含め）が実際おこっているかどうかはわかったものでない。ここでいう化学反応はその緩和時間が  $10^{-6} \sim 10^{-12}$  sec 程度のものをいう。ここで注意しなければならないことは、特殊な場合は他の測定で確かめられた化学反応と断定できるものもあるということである。Andrea 達は臨界溶液も化学反応モデルで音波の吸収を説明している。

### § 3 臨界現象の音波緩和現象

#### 3-1 二成分臨界溶液の Fixman 理論

1962年に Fixman<sup>4)</sup> は臨界溶液の音波緩和の理論を発表したが、これが、臨界現象の新しい側面を展開する導火線となったといえる。

その後、よく define された川崎理論<sup>5)</sup>によって、最近 Mistura 達も指適しているように、Fixman 理論は定性的には正しいが、多くの仮定を含み正しくないことがわかってきた。例えば臨界点近傍で成立しないことと、高周波数まで適用できないことがあげられているが、ここでは具体的な誤りについてはふれないことにして、解説してみたい。

二成分臨界溶液の Fixman 理論は、臨界点近傍の長波長の空間的な組成揺ぎが hidden variable として作用し異常 entropy と dynamical な複素比熱が増大するために、通常の音波の緩和現象のように熱緩和現象としてとらえることができ、音波によって生ずる温度変化が音波の分散や吸収に寄与するものとして考えられている。すなわち、臨界点近傍では、組成揺ぎや密度揺ぎが音波による local な正弦的温度変化と couple して過剰比熱を生じこのため音波が吸収される。組成揺ぎの長波長 spectrum による平均 entropy 揺ぎは動径分布関数 (Ornstein Zernike 型  $g(r) \sim a r^{-1} \exp(-k r)$ ) の  $k$  表示  $G_k(t)$  の長波長 spectrum にわたる積分に比例する。

$$\langle \delta s \rangle = -k_B T_C (8\pi a)^{-1} \left( \frac{\partial \kappa^2}{\partial T} \right) \int_0^{k_{\max}} G_k(t) dk \quad (25)$$

こゝで波数  $k$  は 0 から upper cut-off まで、 $\kappa$  は逆相関距離、 $k_B$  はボルツマン常数、 $T_C$  は臨界温度をあらわす。

また動径分布関数  $g(r)$  は Fixman が一般化した拡散方程式を満す

$$\frac{dg}{dt} = h [\kappa^2 \Delta^2 g - \Delta^2 \Delta^2 g] \quad (26)$$

こゝで  $h$  は拡散係数である。音波の温度変化と  $g(r)$  の相互作用は、この方程式にあらわれる (空間的に同じ位置でおこると考えられるから、音波の周波数を  $\omega$  として)  $\kappa^2$  の代りに

$$\kappa^2 \rightarrow \kappa^2 + \frac{\partial \kappa^2}{\partial T} (\delta T = T \omega e^{i\omega t}) \quad (27)$$

とおきかえることによってあらわせる。音波は充分断熱的であるから、すなわち音波の波長は  $\kappa^{-1}$  にくらべて十分に長いので、 $T_w$  の空間的な依存性は無視できる。また  $g(r)$  を

$$\begin{aligned} g(r) &= \int G_k(t) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \\ &= G_k \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (28)$$

とおいて(26) 式を整理すると

$$-i\omega G_k = -\hbar k^2 (k^2 + \kappa^2) G_k - \hbar k^2 \left( \frac{\partial \kappa^2}{\partial T} \right) G_k^0 T_w \quad (29)$$

ここで  $G_k^0$  は equilibrium の値

$$G_k^0 \equiv (a/2\pi^2) (k^2 + \kappa^2)^{-1} \quad (30)$$

(25) 式の entropy の表式にこの関係を入れて dynamic heat capacity あるいは複素比熱が求まる。

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= T_c \frac{\langle \delta S \rangle}{\delta T} \\ &= k_B \hbar (8\pi a)^{-1} (T_c \frac{\partial \kappa^2}{\partial T})^2 \\ &\quad \times \int k^2 G_k^0 [-i\omega + \hbar k^2 (k^2 + \kappa^2)]^{-1} d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (31)$$

この積分を実行するため

原田義文

$$x = k \xi, \quad d = \kappa^2 (h/\omega)^{1/2}$$

なる変数を与えると  $\Delta C_p$  は

$$\Delta C_p = k_B (T_c \frac{\partial \kappa^2}{\partial T})^2 (4\pi^2)^{-1} (h/\omega)^{1/4} f(d) \quad (32)$$

ここで

$$f(d) = d^{-1/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{(x^2 + 1) [-i d^{-2} + x^2 (x^2 + 1)]} \quad (33)$$

である。臨界領域では長波長のゆらぎが異常に長くなるので upper cut off  $k_{\max} \gg \kappa$ ,  $k_{\max} \rightarrow \infty$  となり変数  $d$  は binary mixture が臨界組成のとき  $|T - T_c|$  に比例するようになれる。  $f(d)$  の Real part が吸収に寄与する。(33)式の積分を実行して数値計算して、 $d$  の巾吸数に展開するとそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \text{Im}[f(d)] &= 0.425 - 12.87 d + 15.707 d^{3/2} + \dots \\ \text{Re}[f(d)] &= 1.026 - 0.5313 d + \dots \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

が得られる。

これを実験に便利のように吸収の式に書きかえて、

$$(\alpha/f^2)_{\text{criti}} = \frac{\pi H}{U_0(T) f} \text{Im}[f(d)] \quad (35)$$

$$\text{こゝで, } H = (r_0 - 1) \frac{R}{C_{p0}} [T_c \frac{\partial \kappa^2}{\partial T}]^2 \frac{(n_1 + n_2)}{4\pi^2} (\frac{h}{\omega})^{1/4} \quad (36)$$

$r_0$  は臨界的なゆらぎのない場合の比熱比 ( $C_p^0/C_v^0$ )、 $R$  は気体定数  $h$  は modify された拡散係数で

$$h = (k_B T_c / m_1) \phi_1 V_1^2 (n_1 + n_2) (2\pi a \beta C_2)^{-1}, \quad m_i \text{ は molecular mass,}$$

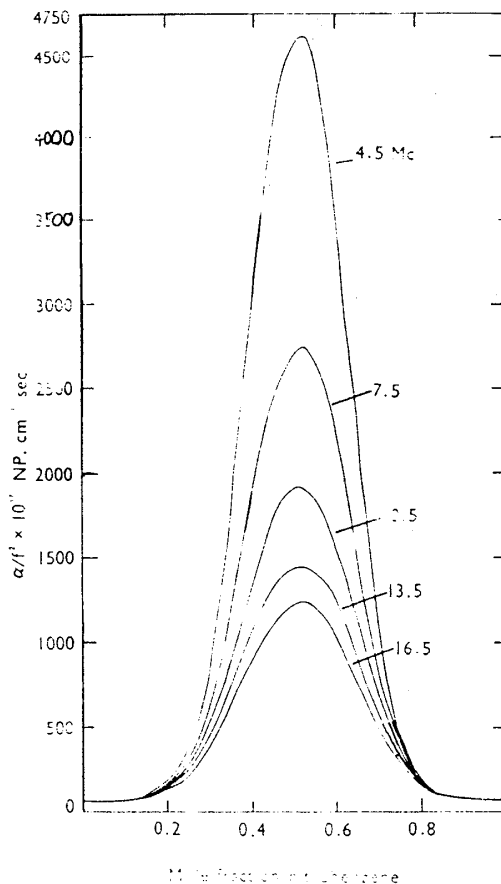
$n_i$  は number density  $c_i$  ; mass fraction,  $\beta = k_B T_c / (m_2 D_{id})$ ,  $\beta$  : 分子の friction constant,  $D_{id}$  ; 理想 mixture の拡散係数である。

さらに, ( ) 式の  $H$  は  $f$  を含んでいるので,  $A = f^{1/4} \cdot \pi \cdot H$  とおいて classical term をつけくわえておくと, total の吸収の式がえられる。

$$(\alpha/f^2)_{\text{total}} = \frac{A(T)}{U_0(T)} f^{-5/4} I_m[f(d)] + B(\infty, T) \quad (37)$$

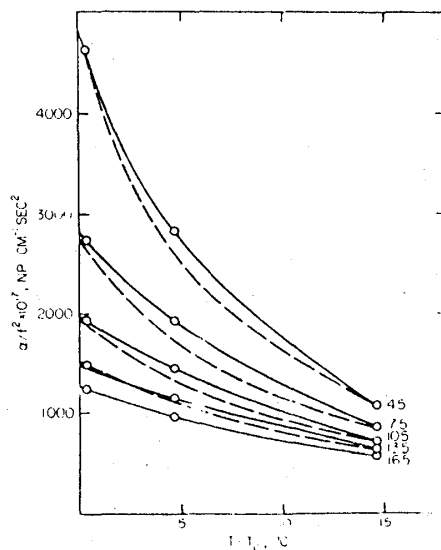
ここで, Fixman の理論を検証した Anantraman らの 1966 年の nitrobenzen+iso-octane の実験結果を第(1)図に示した。

臨界点は  $30.2^\circ\text{C}$  で, 測定温度は  $30.5, 34.8, 44.8^\circ\text{C}$  で濃度範囲は全濃度にわたっており, 測定周波数は  $4.5, 7.5, 13.5, 16.5 \text{ MHz}$  の 5 点である。これらの実験が Fixman 理論とよく一致するといっている結果を第(2)図に示した。これは, (37) 式で  $d (= B f^{-1/2} |T - T_c|)$  とおき,  $\kappa^2 = 6\ell^{-2} |T - T_c| / T_c$  (Debye form) が  $A$  に含まれており,



第1図 nitrobenzen-iso-octaneの二成分混合系の吸収  $\alpha/f^2$  の濃度および周波数依存性 (Anatraman, Walter, Edmond and Pings (22))





第2図 nitrobenzen-iso-octane の吸収  $\alpha/f^2$  の温度依存性。実線は実験カーブ，破線は Fixman 理論を parameter fitting させたカーブ (Anantraman, Walter, Edmonds and Pings (22))。

また実質上 A には他に 2 つの parameter があり，合計 5 つ parameter を含むことになり empirically には合わせることは出来るが，A の中味の全てく係数を矛盾なく決定することはできない。

### 3-2 川崎の Mode - Mode - Coupling 理論と音波の臨界緩和

液体の動的臨界現象の主役を演じている mode-coupling 理論のくわしいことについては，川崎のすぐれた Review や著書をみていただきたい。<sup>65) ~ 67)</sup>ここでは，音波吸収や分散<sup>68) 69)</sup>を理解するために必要な事柄を原論文に従って解説する。Fixman 理論は，比熱の緩和

液体の動的臨界現象と音波で熱緩和現象の特殊な場合であることは前述したとおりであるが、液体の音波緩和現象では、熱緩和で近似できる場合は少なく、殆んどの場合、熱緩和も体積緩和も両方の寄与が考えられる。熱緩和は比熱の緩和で体積緩和は圧縮率の緩和であるといえる。また、progress variable あるいは内部変数（広い意味の order parameter）が、応力、圧力、体積あるいは歪などの関数であるか、あるいは温度の関数であることが必要で、前者の場合が体積緩和で後者の場合が熱緩和である。<sup>56)</sup>ほとんどの音波緩和現象では体積粘性に帰すると考えられるが、体積粘性の広義の分類は<sup>70)</sup>；狭義の体積粘性（体積緩和現象または圧力緩和現象）、分子的吸収（熱緩和現象）、chemical reaction による吸収（体積変化をともなう熱緩和現象）の3種類になる。臨界溶液の場合は、分子の重心配置（位置の相関）の変化によるもので、体積粘性に特有の体積変化、温度変化によって誘起されるものと考えられている。<sup>56)</sup>Fixman の理論は圧縮率は発散しないものとして比熱のみの緩和を考えているが、臨界現象では輸送係数が温度に強く依存するので、圧縮率を無視することには疑問がのこる。上述したように体積粘性の機構を問わなくとも、体積粘性が求まる手段が見つかれば、超音波の縦波の実験から（ずり粘性を別に求めておけば）間接的に体積粘性を測定したことになり理論と実験を直接比較検討することができる。川崎理論ではこれが可能であり光散乱のデータとずり粘性、音速のデーターがあれば non-adjustable parameter の理論となり体積粘性を求めることができる。

臨界点近傍では order parameter のゆらぎの相関距離 $\xi$ が異常に長くなりその長波長成分の揺ぎが異常に大きくなる。そのため、揺動力に含まれた状態変数の非線型項の寄与が重要となり、この寄与を陽にとり出した川崎の mode-mode coupling 理論がある。川崎理論の液体-気体相転移では、臨界点近傍で密度の揺ぎの時間変化は、entropy 密度の変化とほとんど等しくなるので、entropy 密度を order parameter と考えてよい。

entropy 揺ぎの動的挙動をとらえるために entropy 揺ぎ  $\delta s_{\vec{p}}$  と、local velocity  $v_{\vec{q}}^{\sigma}$  ( $\sigma = x, y, z$ ) の transverse component に関する Kinetic equ. が導びかれた。すなわち、classical liquid では、order parameter 自身保存量となり、流体力学の変数となりうるので、local な流体力学の変数のすべての組が、運動方程式の変数として<sup>68) 69)</sup>とりこまれている。

$$\dot{S}_{\vec{p}} = -\frac{q^2 \lambda_0}{C_p} \delta S_{\vec{q}} - \sum_{\sigma} i q^{\sigma} V^{-1/2} \sum_{\vec{k}}' \delta S_{\vec{k}} V_{\vec{q}-\vec{k}}^{\sigma} + f_{\vec{q}}^S \quad (38)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_{\mathbf{q}}^{\sigma} = -\frac{n_0}{\rho} q^2 \mathbf{v}_{\mathbf{q}}^{\sigma} - \frac{T}{2V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}}' i (k^{\sigma} - \frac{\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{k}}}{q^2} q^{\sigma}) \times (\frac{1}{C_{\mathbf{q}}^B} - \frac{1}{C_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^B}) \delta S_{\mathbf{k}} \delta S_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + f_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}} \quad (39)$$

ここで,  $\lambda_0$  ; 熱伝導率の static な値,  $n_0$  ; 粘性の static な値,  $C_{\frac{p}{k}}$  は ; 波数に依存した定圧比熱,  $\rho$  : mass density,  $V$  : 体積,  $f$  : random force

また二成分臨界溶液の場合は6種類の Macro な変数があるが圧力と運動量成分の縦成分は音波として, 残りの変数が示す拡散型の運動にくらべて非常に速いので random force の中にくみこまれている。また熱伝導には異常が見い出されていないので entropy 変数  $s(r)$  はここでは重要でないので省略されている。残る濃度の変数  $C(r)$  と横方向の運動量密度だけで Kinetic equ. が導かれた。<sup>69) 71)</sup>

$$\dot{C}_{\mathbf{q}} = -\frac{\alpha^0}{x_{\mathbf{q}}} q^2 C_{\mathbf{q}} - \frac{i}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + f_{\mathbf{q}}^C \quad (40)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_{\mathbf{q}} = -\frac{\eta^0}{\rho} q^2 \mathbf{v}_{\mathbf{q}} - \frac{i k_B T}{4 \rho V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}} [\frac{1}{\chi_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{\chi_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}] \times (k - \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}}{q^2} \mathbf{q}) C_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + f_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}} \quad (41)$$

ここで,  $\chi_{\mathbf{q}} = \langle |C_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \rightarrow_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{V k_B T}{\rho} (\frac{\partial C}{\partial \mu})_{\rho, T}$  で,  $\eta^0$ ,  $\alpha^0$  はそれぞれ粘性係数及び concentration conductivity と呼ばれている。

これらの関係より decay rate  $\Gamma_{\mathbf{q}}$  が求まる。ことになるが, simple liquid では

$$\Gamma_{\mathbf{q}} = \frac{k_B T}{\eta} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{\mathbf{k}} [(\frac{q}{k})^2 - (\frac{\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{k}}}{k^3})^3] \frac{C_{\frac{q}{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}^q}{C_{\frac{R}{\mathbf{q}}}^R} \quad (42)$$

ここで  $C_{\frac{p}{k}} \propto (k^2 + \kappa^2)^{-1}$  は Ornstein-Zernik 型  $\kappa$  は密度揺ぎの逆相関距離である。  
(42)より

$$\Gamma_{\mathbf{q}} = D \kappa^3 K(q/\kappa) \quad (43)$$

がえられる。ここで、 $D \equiv k_B T / 6 \pi \eta$ ,

$$K(x) \equiv 3/4 [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \tan^{-1} x]$$

また、一方音波の古典吸収は Navier Stokes の流体力学方程式より導出されるが、これを拡張して  $\omega$  に依存した輸送係数を導入することより音波の吸収と分散の式が得られる。

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{\omega^2}{C^3} \left[ \frac{1}{\rho} \operatorname{Re} \theta(\omega) + \left( \frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \operatorname{Re} \lambda(\omega) \right] \quad (44)$$

$$\frac{\Delta C(\omega)}{C} = \frac{\omega}{2 C^2} \left[ \frac{1}{\rho} \operatorname{Im} \theta(\omega) + \left( \frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \operatorname{Im} \lambda(\omega) \right] \quad (45)$$

臨界点近傍では、比熱は発散するので (44) の体積粘性の寄与が支配的となり  $\theta(\omega)$  を求める必要がある。Kadanoff, Swift<sup>7)</sup> によってえられた  $\theta(\omega)$  の表式

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2 k_B T} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \cdot \frac{|\vec{L}_{\vec{q}}, \vec{k} \cdot \vec{q}|^2}{T_{\vec{k}+\vec{q}} + T_{\vec{q}-\vec{k}} - i\omega} \quad (46)$$

を用いて  $\theta(\omega)$  が求められた。

$$\theta(\omega) = \frac{k_B T^3}{\pi^2 C_v^2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \kappa \left( \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_s^3 \int_0^\infty dx \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \cdot \frac{1}{2 D \kappa^3 \kappa(x) - i\omega} \quad (43)$$

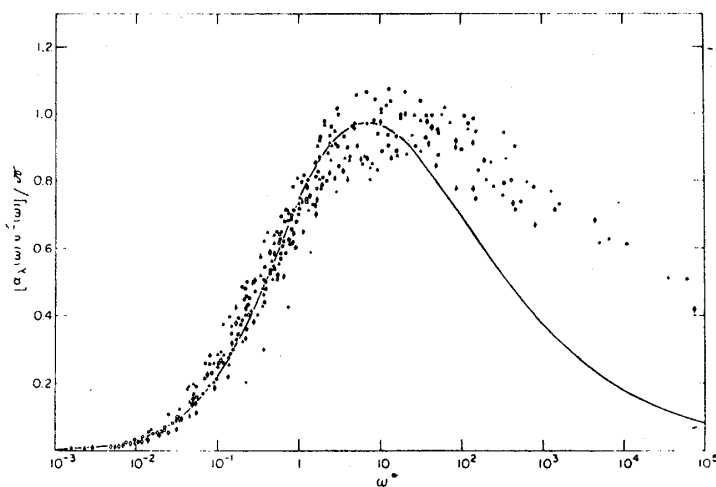
これを (44) に代入して

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{k_B T^3}{\pi^2 \rho C_v^3} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \kappa \left( \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_s^2 \omega^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \\ &\quad \times \frac{1}{2 D \kappa^3 \kappa(x) - i\omega^*} \end{aligned} \quad (48)$$

ここで  $\omega^* = \omega / \omega_D$  ; reduced frequency である。また分散に関しても同様に定式化される。この理論は更に換算周波数, 換算温度領域に応じた詳細な検討がなされており, 簡単な Scaling の仮定をするだけで音波の吸収や分散に関する exponent が求められてい

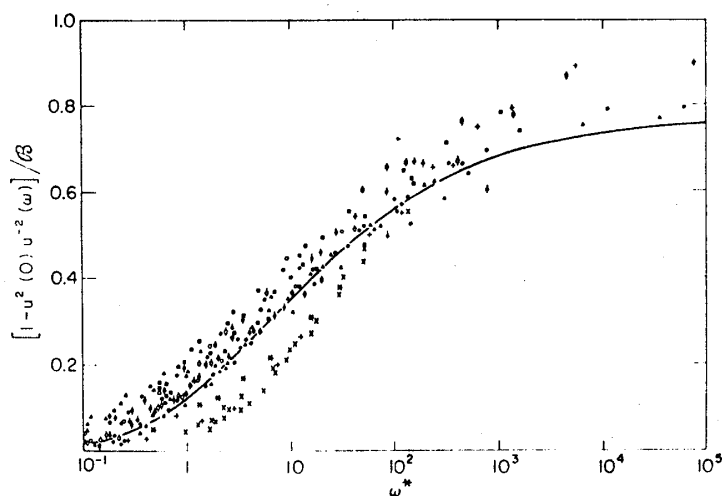
原田義文

る。川崎理論を実験と比較して最も成功したと見られる最近の研究ではM.I.TのJan<sup>9) 73)</sup> ThoenとCarlw. Garland<sup>9)</sup>のXenonの実験があげられる。この結果を第(3)図、と第(4)図に示しておいた。二成分臨界溶液ではD'Arrigo, Mistura, Tartaglia<sup>10) 72)</sup>のaniline-cyclohexaneの実験が比較的 success している。第(5)図にこれを示した。



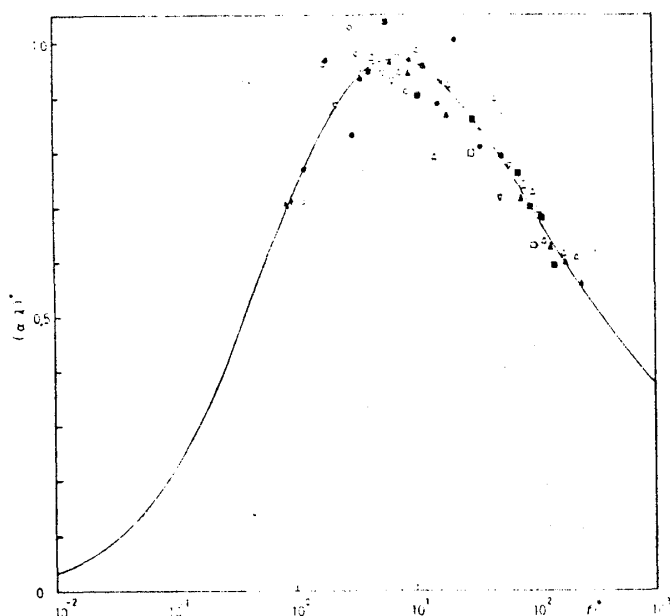
第3図  $\omega^*$ に対する一波長あたりの吸収(Xenon)

$\triangle$ ; 0.6 MHz,  $\circ$ ; 1 MHz,  $\square$ ; 3 MHz,  
実線は理論曲線(9)



第4図  $\omega^*$ に対する分数(Xenon)

実線は理論曲線(9)



第5図 Aniline-cyclohexane の  $f^*$  に対する  
一波長あたりの吸収

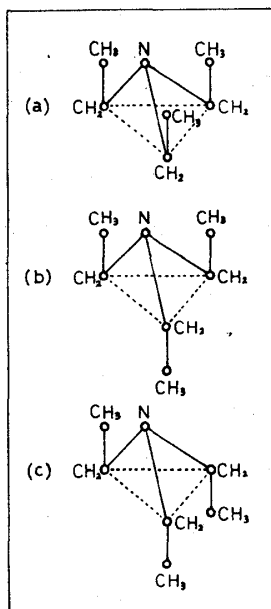
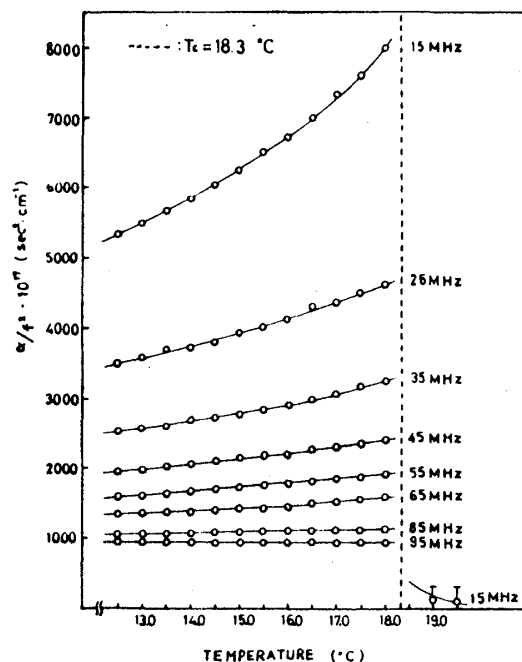
### 3-3 二成分臨界溶液の音波緩和現象と Background の補正

前述した Mistura 達の <sup>10) 72)</sup> aniline-cyclohexane (a+c) 系のような二成分臨界溶液では、臨界緩和吸収が支配的となり、高周波側の  $\alpha/f^2$  の値は古典吸収値にほとんど近い値となり、音波から得られる臨界指数の値も光散乱の実験からえられるものと両者の一致がみられる。しかしながら、筆者の測定した <sup>25)</sup> 第(6)図に見られる triethylamine-water (t-ea+w) 系の場合は、(会合性液体で相互作用の強い LCST の場合) 吸収量が非常に大きくなかつ成分液体の緩和吸収よりも大きくあらわれるため高周波域の吸収は古典吸収の値よりはるかに大きな剰余の緩和が GHz 域に存在すること、が期待できる。また tri-<sup>74)</sup>ethylamine は第(7)図に示した様な3つの回転異性体をもつと考えられており第(7)図(a)のように n 原子の lone pair electron の方向が3のメチル基と同方向にある状態(b)2つのメチル基と N 原子がそろっている場合(c)1個のメチル基のみが N 原子に同列する状態

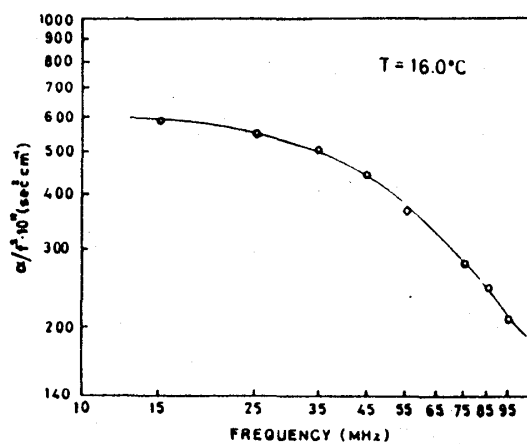
原田義文

が考えられており、これによる緩和吸収は第(8)図の様に、100 MHz近傍で  $\alpha/f^2$  が200以下の値まで下る結果となっている。これに対して第(6)図、第(9)図の100 MHz近傍の  $\alpha/f^2$  の値を見ればわかるように  $\alpha/f^2$  が1000近い値をもっており、このことは臨

第6図 triethylamine-Waterの二成分混合系の吸収  $\alpha/f^2$  の温度依存性



第7図 triethylamine 分子の回転異性体

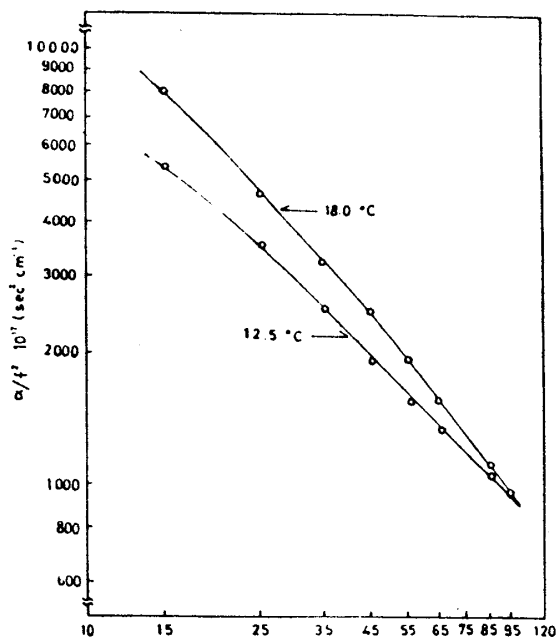


第8図 triethylamine の純粋液体の単一緩和(吸収)曲線。

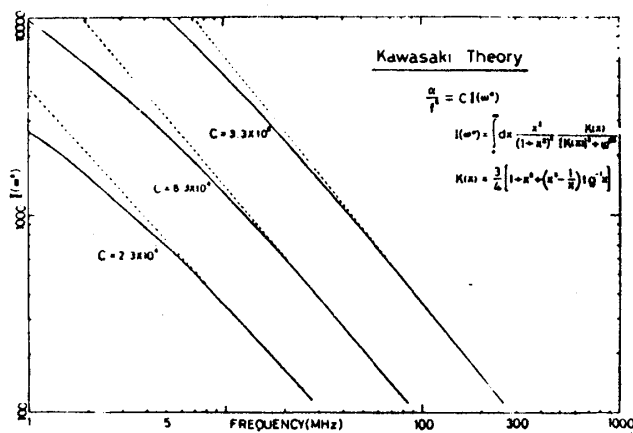
液体の動的臨界現象と音波  
 界現象の背景の吸収を示していると考えざるを得ない。あるいは long time tail の問題<sup>75)</sup>ともかわりがあると考えられるが、これはそれほど大きくないのでこの寄与はGHZ域の緩和が期待される前提として回転異性体の存在と関係した水構造との相互作用による緩和吸収と考えることは合理的といえる。このように会合性液体は nearest neighbour の分子の存在が原因して、分子内自由度すなわち分子の振動状態および分子の回転状態が変化をうけることと水が構造を作ることと関係した bulk の structure の分子再配列の緩和過程と考えられるが、まだ確かなことはわかっていない。

第(6)図の  $\alpha/f^2$  の温度依存性と第(9)図の周波数依存性をみれば、高周波域では温度に依存なくなり、第(9)図に示す緩和曲線に関しても川崎理論の数値解から得られた第(10)図の傾向は合うが、orderparameterの特性周波数  $f_D$  が合理的な値をとらなくなり、background の緩和吸収を考慮しなければならなくなる。

このような、剰余の緩和吸収と臨界緩和吸収の緩和時間を分離するためには光散乱の実験から決定された  $f_D$  と音波の実験から直接数値解析して得られる結果を比較するのが、一般的に認められることではあるが、剰余の吸収のある場合は parameter がふえるために parameterization を実行することが更に困難となる。原理的にはこのような操作で  $f_D$  を光散乱の実験結果を使えば、必ず残る剰余の吸収の緩和曲線を完全に決定



第9図 triethylamine-water の二成分混合系の吸収  $\alpha/f^2$  の周波数依存性。



第10図 川崎関数を  $\alpha/f^2$  で関式解を得るための代表例。



原田義文

することが可能となり，剰余の緩和吸収を議論することに意味をもつ。上述した二つの緩和吸収を分離するまえに，一般によく知られた二成分臨界溶液の散逸構造（音波中のエネルギーの散逸）に関して要約する。ここで  $\xi$  を濃度揺ぎの相関距離とすると，一般に臨界点から大きくはずれたところでは， $\xi$  は分子間ポテンシャルの程度であり温度依存性はゆるやかであるが，臨界点に漸近するにしたがって， $\xi$  は温度に強く依存するようになり macro な構造を作るようになる。そこで， $\xi$  の温度依存性を  $\xi_0$  を数  $A^0$  の order の値をとるとして，換算温度 (reduced temperature)  $\epsilon = |T - T_c| / T_c$  を用いて

$$\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu} \quad (49)$$

を仮定する。ここで  $\nu$  は相関距離  $\xi$  の臨界指数である。また音波の波長  $\lambda \gg \xi$  という条件で，臨界媒質中を伝播していくと，一波長中に多数の coherence region が含まれていることになる。しかし，coherence region が温度変化に応答できるのは，拡散によって制限をうけることになる。したがって特性緩和時間が濃度揺ぎによる拡散時間となるような緩和過程が期待される。この緩和時間の order は  $D^{-1} \xi^2$  である。臨界緩和周波数  $f_D$  は

$$f_D \sim D \xi^{-2} \quad (50)$$

となり，音波のエネルギーは臨界濃度揺ぎの再配列に必要なエネルギーとして系内で散逸されることになる。また前述した (t-ea + w) 系の<sup>25)</sup> 筆者の行った background の補正を考慮した total の吸収を与える理論式は川崎理論あるいは川崎—Mistura の表式と単一緩和の理論式を用いて

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\text{total}} = & \frac{2\pi A(T)}{U_0(T) f_D(T)} \int_0^\infty \frac{dx x^2}{(1+x^2)^2} \cdot \frac{K(x)}{[K(x)]^2 + f^{*2}} \\ & + \sum_i \frac{A_i(T)}{1 + \omega^2 \tau^2} + B(\infty, T) \end{aligned} \quad (51)$$

液体の動的臨界現象と音波  
 となる。ここで  $U_0(T)$  は音速度 (0 周波数の limit での音速),  $f_0(T)$  は order parameter の特性周波数,  $f^*$  は  $f_D$  で Scale された換算周波数である。  $K(x)$  は川崎関数として知られており

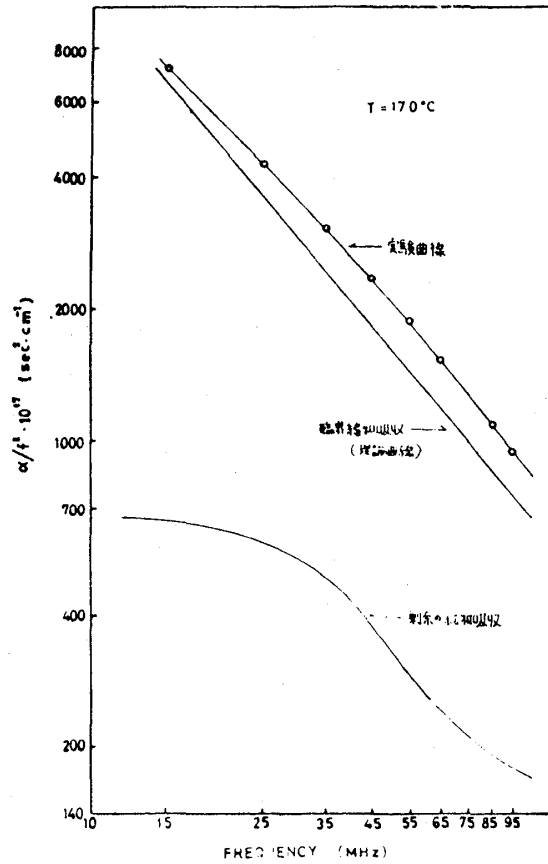
$$K(x) = \frac{3}{4} \left[ 1 + x^2 + \left( x^3 - \frac{1}{x} \right) \operatorname{tg}^{-1} x \right] \quad (52)$$

となる,  $x = k\xi$  で,  $A_i(T)$  は background の緩和吸収ここでは単一緩和吸収として解析したので  $i = 1$  となる,  $\tau_{i=1}$  は単一緩和を与える緩和時間,  $B(\infty, T)$  は古典吸収である。

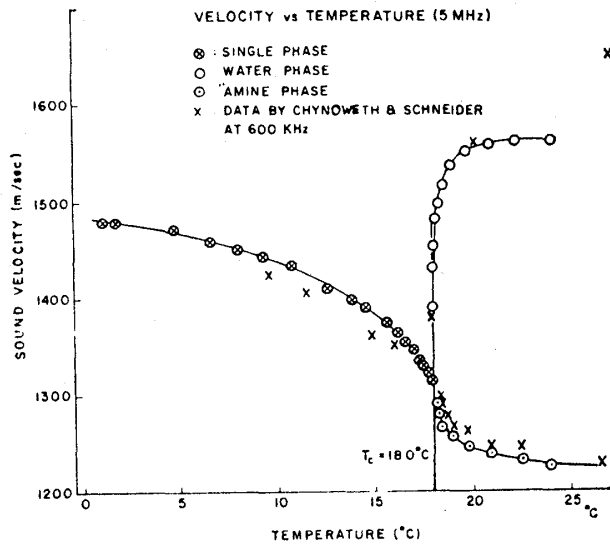
また  $A(T)$  は thermodynamic quantity で

$$A(T) = \frac{k_B T^3}{2\pi^2 \rho^3} \cdot \frac{1}{u^2 C_V} \left( 1 - \frac{\eta}{2} \right)^2 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \kappa \left( \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)^2 \quad (53)$$

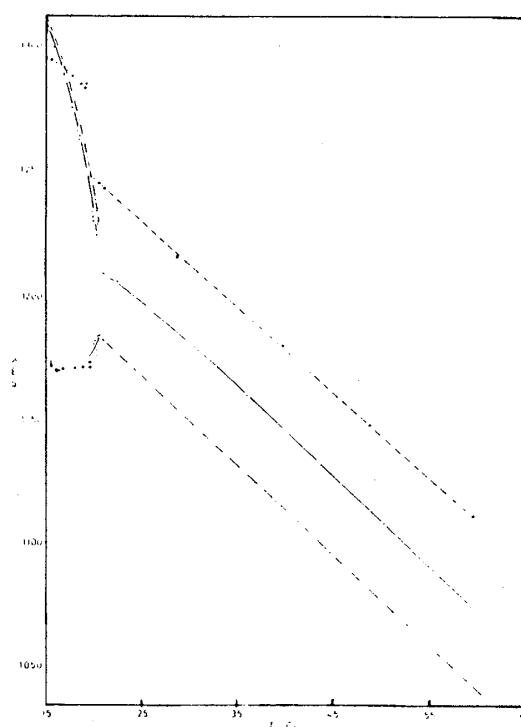
で与えられる。ここで  $\kappa$  は逆相関距離  $\kappa = 1/\xi$ ,  $\eta$  は Fisher correction の係数。  $A(T)$  は臨界点に近づくと、ゆっくりと増大する。第(11)図は (51) の parameter  $A(T)$ ,  $U_0(T)$ ,  $f_D(T)$ ,  $B(\infty, T)$ ,  $A_1$ ,  $\tau_1$  を図式解で求めておき、更に最小自乗法で fitting させて得られた 2 つの緩和吸収の分離をおこなったものである。前述した様に光散乱の data があれば、parameter の数は減らすことができ 3 つの parameter  $B(\infty, T)$ ,  $A_1$ ,  $\tau_1$  をかなり正確に求めることができるが、ここでは光散乱の data を使っていないので少し parameter の値を変更しなければならなくなるかもしれない。しかし、 $A(T)$  がゆるく変化することと  $f_D$  は発散するので、dynamic scaling がなりたつとして parameter の決定の際にこのことを考慮しているので、問題は剰余の吸収が単一緩和であるかどうかは原理的には従来の音波の緩和 parameter を決定する方法と何ら変わらないことになる。このようにして求めた単一緩和現象が background の補正項となるが、この吸収機構はいろいろの model が考えられるがこの事は今後の研究に待つところが多くまだよくわかっていない。吸収に関しては、以上の方法で理論と実験を矛盾なく説明することができたことになるが、まだ問題がある。それは、音速に関して第(12)図の Yun<sup>76)</sup> の測定した (t-ea+w) 系では発散しているが、第(13)図の Arrigo と Sette による nitrozen-n-hexane 系では  $T_c$  より高温側では通常の液体の温度特性と何ら



第11図 triethylamine-waterの二成分混合系の Backgroundの補正をおこなった臨界緩和吸収と単一緩和吸収。上から、実験曲線，臨界緩和曲線（川崎理論），剰余の単一緩和曲線を示している。（25）



第12図 triethylaminの音速度の温度依存性  
(S. S. Yun (76))



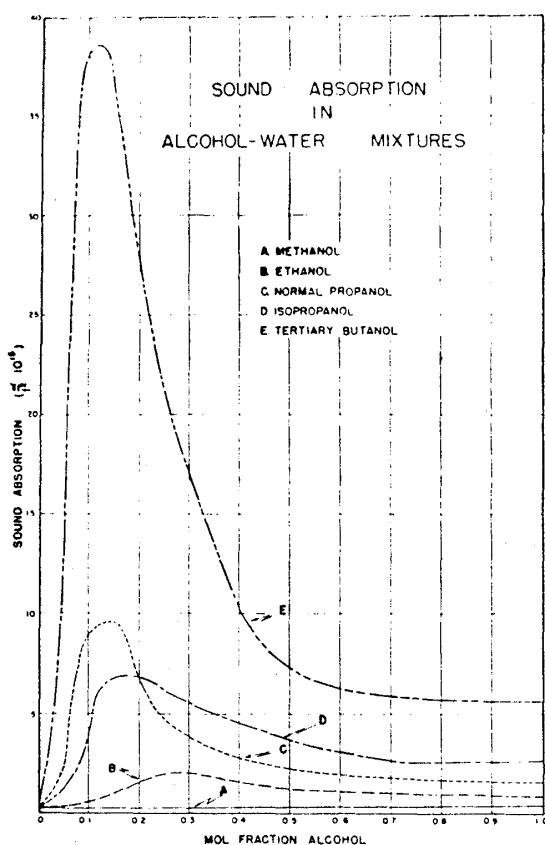
第13図 Velocity vs. temperature for  
Some nitrobenzen-n-hexan mixtures  
(D' Arrgo - Sette (77)). Mole fraction  
nitrobenzen: • 0.50 ; + 0.40 ; ○ 0.35

変化がなく音速の温度係数が負の勾配をもった直線となる。しかし周波数に関しては音速は変化するので分散はあるかも知れない。(t-ea+w)系はLCST (n+nh)系はUCSTであり、LCSTの系は他の成分液体が水である場合が多く水の構造と関係するが、UCSTでは非会合性液体の有機系となる場合が多いようである。UCST系は $T_c$ より高温側では(n+nh)系のように音速の温度依存性が臨界異常性を示さないようである。この現象を臨界溶液の特徴ととらえるか、あるいは液体の特殊性を考慮すれば解決するのか、さもなくば音速の分散は特殊なcaseとして片すみにすてて、吸収のみを考慮すればuniversalな議論ができてあくまで臨界現象を統一的にとらえることが合理的なのか、少なくとも第(12)図と第(13)図の音速の実験結果を同列に議論することはできない。

## § 4 水溶液の音波の異常吸収

## 4-1 化学平衡緩和

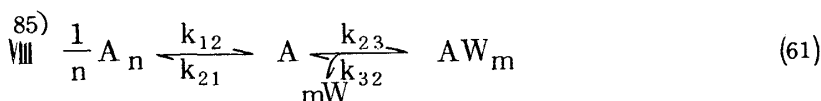
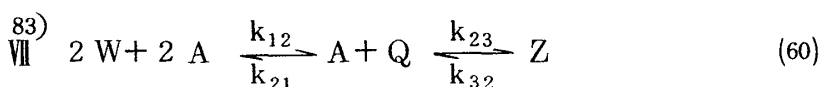
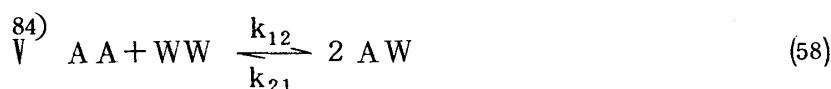
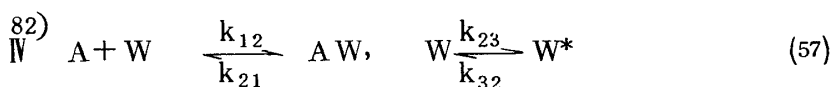
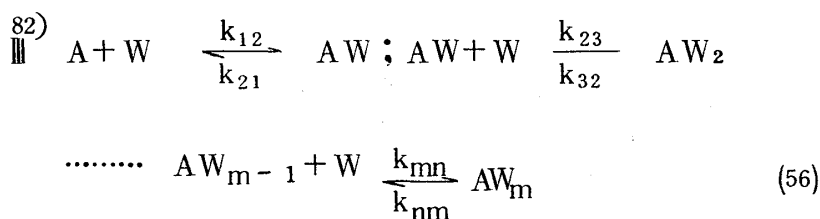
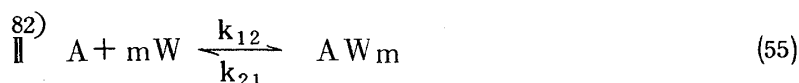
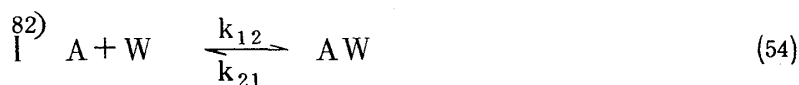
アルコール溶液の超音波による研究は古くからあり 1947 年の Wills<sup>78)</sup> の EtOH の吸収の実験に始まり 1948 年の Burton<sup>79)</sup> の aliphatic alcohols の濃度依存性 (第 14 図参照) に関してはあるモル分率で音速、吸収ともに極大となることが知られている。しかしごく最近までは測定周波数範囲がせまく数 MHz ~ 20, 30 MHz 程度で行われていたため緩和の様相を知ることができなかったことと水の物性の特殊性から溶液構造の理論的基盤が浅かったこと、実験面では広い周波数域の測定法が開発されていなかったことなどがあげられる。最近になって超音波吸収や分散に関して、特に音速の分散についてはブリュアン散乱で GHz 域の音速度の測定が可能となり新しい緩和がつぎつぎと見い出される様になったが、緩和吸収の機構は理論的な発展がないため水溶液の緩和現象はまだ混沌としている。1965 年に Andrae は二成分臨界溶液も含めて水溶液の緩和機構を化学平衡緩和で統一的な解釈を試みいくつかの高速度の化学反応モデルを提案している<sup>82)</sup>。



第14図 アルコール水溶液の  
 $\alpha/f^2$  の濃度依存性

Eigen一派の Hammes<sup>83)</sup>も水-ジオキオン系で音波の緩和現象を化学平衡緩和で論じ、

Barfield と Schneider は水-ジエチルアミン系で同様な議論をしている。しかし、これらの全てのモデルは実際に反応が起こっているかどうかは確認する手段がなく一旦反応モデルを立てると緩和パラメーターの数が多いために、parameterization で実験値に合わせることが可能となり真非があきらかでない。今溶質分子を A として水分子を W とする。m は水分子の数をあらわすものとするとして上述した反応モデルを列挙すると



I はもっとも簡単なもので溶質 1 分子に水 1 分子が結合して複合体 (complex) AW を作る場合でモル分率で 0.5 近傍に PSAC (peak sound absorption concentration) が存在する時に用いられる。II, III は PSAC が 0.5 より低い時に利用される。IV は純粋な水に少量の溶質を加えた時に音速が増大する実験事実より考えられた。すなわち、水構造

原田義文

の変化を意味しており，Wは free watey，W\* は bound water である。Vは quasi chemical な反応 VI ~ VIII はこれらの変形である。

Andrae の I のモデルでは rate equation として次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{dz}{dt} &= k_f (x-z) (1-x-z) - k_b z \\ &= k_b (x-z) (1-x-z) \left[ K - \frac{z}{(x-z)(1-x-z)} \right]\end{aligned}\quad (62)$$

ここで  $x$  は溶質のモル分率， $z$  は複合体のモル分率， $K$  は平衡定数  $k_f, k_b$  は正方向及び逆方向の速度定数である。この平衡系に音波による正弦的な摂動が加わると (62) は

$$j\omega dz = k_b (x-z) (1-x-z) \left[ dK - \frac{1+K(1-2z)}{(x-z)(1-x-z)} dz \right] \quad (63)$$

$$dz = \frac{z d \ln K}{1+K(1-2z)} \cdot \frac{1}{1+j\omega\tau} \quad (64)$$

ここでは緩和時間で

$$\tau^{-1} = k_b + (1-2z) k_f \quad (65)$$

van't Hoff の関係

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - (\Delta V / RT) \quad (66)$$

を用いて，さらに § 2 の緩和強度 (24) でこの系を等温的として  $r=1$  とすれば波長あたりの吸収  $\mu_{\max}$  は次式で表現される。

$$\begin{aligned}\frac{2\mu_{\max}}{\pi} &= \frac{\Delta \kappa_T}{\kappa} = - \frac{1}{\kappa V} \Delta V (-\Delta V / RT) \left( \frac{\partial z}{\partial \ln K} \right) \\ &= \frac{(\Delta V)^2}{VRT} \cdot \frac{z}{1+K(1-2z)}\end{aligned}\quad (67)$$

(62)より平衡定数は

$$K = \frac{z}{(x-z)(1-x-z)} \quad (68)$$

これより複合体生成は

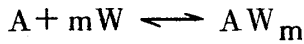
$$\begin{aligned} z &= \frac{1+K}{K} [1 - \sqrt{1 - 4x(1-x)K^2 / (1+K)^2}] \\ &= \frac{1+K}{K} (1-\nu) \end{aligned} \quad (69)$$

§ 2 で述べた  $\kappa = 1/\rho C^2$  なる関係より

$$\mu_{\max} = \frac{\pi \rho C^2}{4 V R T} (\Delta V)^2 \frac{(1-\nu)}{K \nu} \quad (70)$$

を得る。 $x = \text{PSAC} = 0.5$  で  $(1-\nu)/\nu$  は極大をとる。

次にモデル II の反応



の場合は  $m$  を水分子の数にとり I のモデルの拡張を行った会合-解離反応を考えると今度は  $x$ ,  $z$  を新しいモル分率として次のように定義づけをすると

$$x_m = \frac{x}{x + (1-x)/m}, \quad z_m = \frac{z}{x + (1-x)/m} \quad (71)$$

(65)と(70)に相当して

$$\tau_m^{-1} = k_b + (1-2z_m) k_f \quad (72)$$

$$\mu_{\max} = \frac{\pi \rho C^2}{4 V_m R T} (\Delta V_m)^2 \frac{(1-\nu_m)}{K_m \nu_m} \quad (73)$$



原田義文

が得られる。ここで  $(\Delta V / \partial z_m)$  P, T,

$$\nu_m^2 = 1 - 4 x_m (1 - x_m) K_m^2 / (1 + K_m)^2 \quad (74)$$

$$K_m = z_m / (x_m - z_m)(1 - x_m - z_m) \quad (75)$$

また Hall 理論をこれに適用すると Andrae のように比熱比が 1 に近いとして

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial z_m} \right) \left( \frac{\partial z_m}{\partial \ln \kappa} \right) \left( \frac{\partial \ln \kappa}{\partial p} \right) \quad (76)$$

なる関係と緩和圧縮率を導入すると

$$\kappa = \kappa_\infty + \frac{\delta \kappa}{1 + i \omega \tau} \quad (77)$$

complex  $AW_m$  の生成による体積変化

$$\frac{\partial V}{\partial z_m} = \Delta v \cdot N = \Delta V \quad (78)$$

と van't Hoff の関係 (66) と (64) に相当する

$$\frac{\partial z_m}{\partial \ln K} = \frac{z}{[1 + K(1 - z_m)] (1 + i \omega \tau)} \quad (79)$$

をそれぞれ (76) に代入して  $\omega \tau \ll 1$  として Hall 理論を導入して complex  $AW_m$  の生成による異常吸収値  $\alpha / f^2$  は

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{\pi^2 c \rho (\Delta V)^2 (1 - \nu) \tau}{RTV_k \nu} \quad (80)$$

となり (73) とちがったところは緩和時間  $\tau$  を含んだ形になることである。

また VI と VII の反応は Hammes の与えたモデルで VII に対する rate equation は

$$\begin{aligned}
 (1/2 n_T) \frac{d n_W}{d t} &= -k_1 \bar{X}_W^2 \bar{X}_A + k_{-1} \bar{X}_Q \\
 (1/n_T) \frac{d n_Z}{d t} &= -k_{-2} \bar{X}_Z + k_2 \bar{X}_Q \bar{X}_A
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} (1/2 n_T) \frac{d n_W}{d t} &= -k_1 \bar{X}_W^2 \bar{X}_A + k_{-1} \bar{X}_Q \\ (1/n_T) \frac{d n_Z}{d t} &= -k_{-2} \bar{X}_Z + k_2 \bar{X}_Q \bar{X}_A \end{aligned}} \right\} \quad (81)$$

この方程式は線形化して

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \left( \frac{d \Delta n_W}{d t} \right) &= a_{11} \frac{1}{2} \Delta n_W + a_{12} \Delta n_Z \\
 \frac{d \Delta n_Z}{d t} &= a_{21} \frac{1}{2} \Delta n_W + a_{22} \Delta n_Z
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \frac{1}{2} \left( \frac{d \Delta n_W}{d t} \right) &= a_{11} \frac{1}{2} \Delta n_W + a_{12} \Delta n_Z \\ \frac{d \Delta n_Z}{d t} &= a_{21} \frac{1}{2} \Delta n_W + a_{22} \Delta n_Z \end{aligned}} \right\} \quad (82)$$

ここで

$$a_{11} = -k_1 \bar{X}_W^2 - 4k_1 \bar{X}_W \bar{X}_A - k_{-1} + 4k_1 \bar{X}_W^2 \bar{X}_D$$

$$a_{12} = k_1 \bar{X}_W^2 - 2k_1 \bar{X}_W^2 \bar{X}_A - k_{-1}$$

$$a_{21} = k_2 \bar{X}_Q - k_2 \bar{X}_A - 2k_2 \bar{X}_A \bar{X}_Q$$

$$a_{22} = -k_{-2} - k_2 \bar{X}_A - k_2 \bar{X}_Z + k_2 \bar{X}_D \bar{X}_Q$$

(82) の固有値方程式より固有値が得られこれより緩和時間が求まる。

$$\begin{aligned}
 1/\tau_1 &= -a_{11} = k_1 \bar{X}_W^2 + 4k_1 \bar{X}_W \bar{X}_A - 4k_1 \bar{X}_W^2 \bar{X}_A + k_{-1} \\
 1/\tau_2 &= \frac{a_{12} a_{21} - a_{11} a_{22}}{a_{11}} \\
 &= k_{-2} + k_2 \bar{X}_A \bar{X}_Q - \frac{4\bar{X}_W + \bar{X}_A + 4\bar{X}_Q - 4\bar{X}_A \bar{X}_Q - 9\bar{X}_W \bar{X}_A - \bar{X}_W \bar{X}_Q}{\bar{X}_W \bar{X}_Q + 4\bar{X}_A \bar{X}_Q - 4\bar{X}_W \bar{X}_A \bar{X}_Q + \bar{X}_W \bar{X}_A}
 \end{aligned}
 \quad (83)$$

また二つの緩和機構に対する一波長あたりの化学吸収は次式で表わされる。

$$\mu_{ch} = \frac{2\mu_{m1}\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{2\mu_{m2}\omega\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} \quad (84)$$

さらに  $\mu_{mi}$  は § 2 の (24) の変形として

$$\mu_{mi} = \frac{\pi \rho v^2 \Gamma_i}{RT} \left[ \Delta V_i - \frac{\alpha_p^\infty}{\rho C_p^\infty} \Delta H_i \right]^2 \quad i = 1 \text{ or } 2 \quad (85)$$

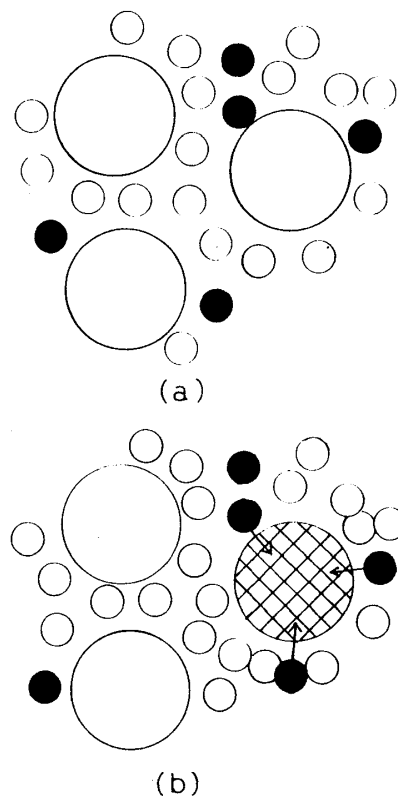
となる。

(85) の緩和パラメーターを含んだ形で (84) で音波の吸収の値と最もよく合う様に各パラメーターを決定する。緩和時間  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  より rate constant を決定できる。このようにして 12 個の定数を音波の吸収測定から得られる緩和強度と緩和時間から求めているが、パラメーターが多いために信頼性のある値は決定できない。更に最も重要なことは例えばここに  $k_1 \approx 80 \times 10^{-7} (\text{sec}^{-1})$  という値を得ているが、この反応が事実起っているかどうか全くわからないことである。特に水溶液中で高速度の化学反応を議論する時は反応モデルが少々変わってもどの反応でもパラメーターが求まり真相をつかめないことがこの方法の欠点といえる。

#### 4-2 拡散の緩和現象

1956 年に能本<sup>86)</sup>は、水溶液の超音波吸収の一般論として分子再配列の緩和現象あるいは、拡散の緩和現象として理論を提出した。この理論は、拡散の緩和現象の意味づけを統計力学まで拡張すれば、定性的には現在の臨界現象の理論の兆候を示していたといえる。事実、能本は臨界溶液の超音波吸収の他の研究者による既存のデータを用いて緩和時間を見積っている。もちろん、波数依存性を考慮していない熱力学的な単一緩和現象で計算しているため、現在の川崎理論による orderparameter の特性周波数  $f_D = 0.5 \text{ MHz} \sim \text{数 MHz}$  と一桁～二桁高い値にずれている。能本の理論は主にアルコール-水溶液の超音波吸収機構の model 的考察をおこなった。前述した様に、水溶液中の超音波吸収は、混合前の各々の成分液体の吸収に比べて数 10 倍も大きく現れる異常吸収が観測されるがこれは第 (14) 図をみればよくわかる。

この理論は、水溶液では音波による過圧力で水の会合分子の数と単独分子数の存在比が変わり、従って水の会合分子、単独分子及び溶質分子の間に分子の再配置が生ずるものとして Hall<sup>87)</sup> の two state model をこれに適用して、理論を構築した。第 (15) 図に模型的に示した水溶液があり、図の大きな白丸は水の会合分子、小さな白丸は水の単独分子、



第15図 水溶液の模型と圧力の変化に伴う  
分子再配置

黒丸は溶質の分子である。音波による過圧力が加わると水の会合分子の一部がこわれ単独分子になる。このことは溶液の場合にも同様と考えられる。この場合会合分子のあるものは全体としてこわれて単独分子になり、他のものは全く変化しないものと仮定している。音波による過圧力が加わると第(15)図(b)のようになり、会合分子がこわれて新にできた単独分子の集団（図の網目をほどこした大きな白丸）の中にはまだ溶質分子が存在しないので、主として矢印のような拡散がおこることによって分子再配置が行われる。

この拡散現象には非可逆的な部分を伴うから音波の吸収に寄与すると考えられる。分子再配置の過程が音波の循環過程にもなって存在することは、(configurational entropy)  $\times$  (温度) の形で energy を蓄えることができるということで、分子振動その他の内部 energy があることと同等と考えられている。従って内部自由度の比熱  $C_i$  に

原田義文

相当するみかけの比熱  $C_m$  があることになる。つまり体系全体としてみるときは分子配列によるエントロピーは増加するが温度が下るために熱運動によるエントロピーの増分  $\Delta S^t$  は負であって  $\Delta S + \Delta S^t = 0$  となることになる。

準静的でない場合には全体のエントロピーが増し  $\Delta S + \Delta S^t = \Delta S_{irr} > 0$  となるが、これは熱運動の自由度から energy  $T\Delta S (= C_m \Delta T^\circ, \Delta T^\circ$  は新しい平衡状態に相当する温度上昇) を奪い、分子配列の自由度に与える場合に両方の自由度の温度が異なるために生ずるエントロピーの増加で、瞬間的圧縮の後の一回の緩和現象について  $\Delta S_{irr} = C_m \Delta T^\circ \Delta T^\infty / 2 T^2$  となることになる。瞬間的膨張の後にも分子配列の自由度から熱の移をともしない、エントロピーの非可逆的な生成がおこる。能本によれば、これは分子的吸収の場合と同様といわれている。以上の考えをもとに能本は音波の循環過程に伴う溶液中の水の会合分子数と単独分子数の変化を求め分子再配置によるエントロピーの変化、見掛けの比熱、超音波の吸収係数、分子再配置の緩和時間などを求めている。そこで水溶液中の水の会合分子のモル数を  $n_a$ 、単独分子のそれを  $n_s$ 、水のモル数を  $n_w$  とすれば

$$n_w = n_s + n_a = 1 - n_F \quad (86)$$

となる。ここで  $n_F$  は溶質のモル数である。水溶液中では水の会合分子と単独分子、溶質分子は互に平衡にあるがこれを簡単化して

$$n_s = n_s^{(1)} + n_s^{(2)} \quad (87)$$

とおき、水の単独分子を2つに分けて考えその一部  $n_s^{(1)}$  は水の会合分子と平衡にあり、他の部分  $n_s^{(2)}$  は溶質分子と平衡にあるものとしている。また溶質分子と平衡にある部分  $n_s^{(2)}$  は圧力変化によらないとして  $\Delta n_s^{(2)} = 0$  となる。この関係より  $\Delta n_s = \Delta n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(2)} = \Delta n_s^{(1)}$  ここで Hall 理論を適用して水の構造緩和時間  $\tau_w \approx 2 \times 10^{-12}$  sec を考慮すれば  $\omega \tau_w \ll 1$  となりこれより

$$\Delta n_s = \frac{n_a (v_a - v_s) \Delta p}{RT \{ 1 + \exp(\Delta F / RT) \}} \quad (88)$$

液体の動的臨界現象と音波を得る。また水溶液の configurational なエントロピーを正確に求めること困難なため、分子の大きさの差を考慮しないでまた単独分子と会合分子は全く別の分子として取扱った場合とつぎに水の単独分子と溶質分子とを各々別種の一つの原子からなる線型高分子とみなした場合の計算をしている。分子の大きさの差を省略したケースとしては、溶質 1 モルの中の水の単独分子、会合分子及び溶質分子の数をそれぞれ  $m_s$ ,  $m_a$ ,  $m_F$  として、これはモル数と

$$\left. \begin{aligned} m_s &= n_s N_L \\ m_a &= \frac{n_a N_L}{Z} \\ m_F &= n_F N_L \end{aligned} \right\} \quad (a)$$

なる関係を満す。ここで  $N_L$  は Loschmidt 数、 $Z$  は 1 つの会合分子をつくる monomer の平均の数である。このようにして 1 モルについての configurational なエントロピーを求め (a) の関係を使って、さらに音波の過圧力  $\Delta p$  によって  $n_s$  が  $\Delta n_s$  だけ増し  $n_a$  が  $\Delta n_a$  ( $= -\Delta n_s$ ) だけ増した後は、平衡に達した後のエントロピーは

$$\begin{aligned} S + \Delta S &= R \left[ (n_F + n_s + \Delta n_s + \frac{n_a}{Z} - \frac{\Delta n_s}{Z}) \right. \\ &\quad \times \log (n_F + n_s + \Delta n_s + \frac{n_a}{Z} - \frac{\Delta n_s}{Z}) \\ &\quad - n_F \log n_F - (n_s + \Delta n_s) \log (n_s + \Delta n_s) \\ &\quad \left. - (\frac{n_a}{Z} - \frac{\Delta n_s}{Z}) \log (\frac{n_a}{Z} - \frac{\Delta n_s}{Z}) \right] \end{aligned} \quad (89)$$

となる。

溶液中では  $Z$  が能本の計算によれば  $Z \simeq 8000 \sim 1000$  程度の見積りをして  $n_a/Z \Delta n_s/Z$  を省略して

$$\Delta S = R \{ \log (n_F + n_s) - \log n_s \} \cdot \Delta n_s \quad (90)$$

を用いて  $\Delta n_s$  の値として (88) を使うと

$$T\Delta S = \frac{(v_a - v_s) n_a \{ \log(n_F + n_s) - \log n_s \}}{1 + \exp(\Delta F/RT)} \Delta p \quad (91)$$

となる。これを簡単に

$$T\Delta S = f\Delta p \quad (92)$$

とおいている。ここに

$$f = \frac{(v_a - v_s) n_a \log(1 + n_F/n_s)}{1 + \exp(\Delta F/RT)} \quad (93)$$

である。また水の単独分子及び溶質分子を線型高分子とみなした場合の計算としては水はHとOからなり、溶質もC, H, Oなる原子からできていて、互に同じものや異ったものがあるが、ここでは水はSという一種類の原子3個からなり、溶質はFという一種類の原子何個かがらなっているとして、閉じた環を作らない鎖状分子の混合物のGuggenheimのエントロピーの計算結果を応用して(93)に相当する結果だけを示すと

$$f^* = \frac{(v_a - v_s) n_a}{1 + \exp(\Delta F/RT)} \left[ \frac{1}{2} z q_s \log\left(1 + \frac{q_F n_F}{q_s n_s}\right) - \left(\frac{1}{2} z q_s - 1\right) \log\left(1 + \frac{r_F n_F}{r_s n_s}\right) \right] \quad (94)$$

ここで  $n_s$ ,  $n_F$  はS型, F型の分子のモル数  $r_s$ ,  $r_F$  は分子1個の占める格子点数,  $z$  は格子点の隣接原子の数である。さらに分子再配置にともなう見掛けの比熱は熱力学の簡単な計算をすれば  $C_m$ ,  $C_m^*$  (分子の大きさの相異を考慮した場合) のそれそれについて

$$C_m = \frac{\rho C_p}{TM\theta} f \quad (95)$$

$$C_m^* = \frac{\rho C_p}{TM\theta} f^* \quad (96)$$

がえられる。ここで  $C_p$  はモルあたりの定圧比熱， $\rho$  は密度， $\theta$  は熱膨張係数， $M$  は平均分子量で  $M = (1 - n_F) M_w + n_F M_F$  となる。

上述した結果を用いて超音波の吸収係数を求めるために，水溶液中で圧力変化に伴って分子再配置がおこなわれることは見掛上 1 モルの定積比熱  $C_v$  が  $C_m$  または  $C^*$  だけ増すことに相当し，準静的変化の場合の比熱  $C_{vo}$  には  $C_m$  は含まれているが，瞬間的変化の場合の比熱  $C_{v\infty}$  には  $C_m$  が含まれていないので

$$C_{vo} = C_{v\infty} + C_m$$

となり，瞬間的圧縮の後には有限の緩和時間  $\tau$  でエントロピー生成  $\Delta S$  をともなう。ここで  $\tau$  は内部エネルギーの緩和時間で，内部比熱の時間と次の関係がある。

$$\beta = \tau \frac{C_{vo}}{C_{vo}} = \tau \frac{C_{vo}}{C_{vo} - C_m} \quad (97)$$

となる。またこれは分子振動や分子回転の熱緩和現象の場合と同様の音波の吸収や分散を生ずるものと考えて緩和比熱  $C_m$  を用いて音波の分子的吸収を与える能本の式で一波長あたりの音波の振幅の吸収係数は

$$\alpha \lambda = \pi \frac{(C_{po} - C_{vo}) C_m \omega \tau}{C_{po} C_{vo} + C_{vo} C_{v\infty} \omega^2 \tau^2} \quad (98)$$

となる。( ) より  $\alpha/f^2$  の型に書きかえて

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2 (C_{po} - C_{vo}) C_m r}{V(C_{po} C_{v\infty} + C_{vo} C_{po} \omega^2 \tau^2)} \quad (99)$$

( ) の  $C_m$  を用いて  $\omega \tau \ll 1$  の場合

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2 \theta \rho V}{C_p} \frac{C_v}{C_v - C_m} f \tau \quad (100)$$

または



原田義文

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2 \theta \rho V}{C_p} \cdot \frac{C_v}{C_v - C_m^*} f^* \tau \quad (101)$$

ここで与えられた緩和時間は分子再配列の緩和時間でこれを拡散の緩和現象として取扱っている。音波の加圧力でつぶれた会合分子が作った単独分子の集団の中には溶質分子が入りこむことになる。水の単独分子に溶解した溶質分子の濃度は

$$n_0 = \kappa \frac{n_F}{n_s + n_F} = \kappa \frac{n_F}{n_w - n_a} \quad (102)$$

とかける。ここで  $\kappa$  は比例常数である。いま簡単のために新しくできた水の単独分子の集団のまわりが全部  $n_0$  の溶液であるとして拡散方程式をたてると

$$\frac{\partial (nr)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (nr)}{\partial r^2} \quad (103)$$

ここで  $D$  は拡散係数、 $r$  は球の中心から測った座標である。これを初期条件  $t=0$  で

$$\left. \begin{array}{l} r = 0 \sim r_0 \text{ で } n = 0 \\ r = r_0 \sim \infty \text{ で } n = n_0 \end{array} \right\} \quad (104)$$

で  $n$  について解き更に球の内部へ向う方向の拡散の速度をこれから求めると次式であらわされる。

$$\begin{aligned} V &= -\frac{\partial n}{\partial r} \\ &= \frac{n_0}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{\sqrt{Dt}}{r^2} \left\{ \exp\left(-\frac{(r_0-r)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(r_0+r)^2}{4Dt}\right) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{n_0}{2r\sqrt{Dt}} \left\{ \exp\left(-\frac{(r_0-r)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(r_0+r)^2}{4Dt}\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (105)$$

緩和時間  $\tau$  はエントロピーの増加が平衡状態に到るまでのエントロピーの増加の  $(1 - 1/e)$  に達する時間であるが、これを球内の  $n$  の平均値が  $n_0$  の  $(1 - 1/e)$  に達する時

間として、また1つの会合分子がつぶれてできた水の単独分子の球形集団は溶質分子が拡散で入り込むに従って大きくなっていくことになる。しかし球の初期の境界( $r=r_0$ )を空間に固定して考えて水の単独分子が拡散して出ていくものと解釈されている。こうして、球の初期の境界を空間に固定したものとして、この境界に拡散で入りこむ溶質分子の数が求められている。最終的に求まる緩和時間は

$$\tau = 0.783 \frac{r_0^2}{D} \quad (106)$$

となる。ここで  $r_0$  は球形の単独分子集団の半径、 $D$ は拡散係数である。また  $r_0$  を  $r$  とかき、濃度0の極限の場合の  $\tau$ ,  $r$ ,  $D$ の値をそれぞれ  $\tau_0$ ,  $r_0$ ,  $D_0$  として

$$\tau = 0.783 \frac{r^2}{D} \quad (107)$$

$$\tau_0 = 0.783 \frac{r_0^2}{D_0} \quad (108)$$

となる。会合した水分子の半径  $r'$  の会合分子が過圧力の下でこわれて単独分子の球形集団となると、単量体の実効体積は単独分子の実効体積  $v_s/N_L$  となり、単量体の実効半径は単独分子の実効半径  $L_s$  になる。球形集団の半径は

$$r = s L_s = s \left( \frac{3}{4\pi} \frac{v_s}{N_L} \right)^{1/3} \quad (109)$$

この理論で、緩和時間が実験値と1桁～2桁ずれることは最近の実験よりあきらかになっているが、それは数  $MHz$  の低い周波数域の緩和が説明できないことである。しかし  $100MHz$  域と  $GHz$  域の緩和は  $r$  の内容を修正して、 $Z$  の選定のしかたによれば実験値に近い値をとることができるが、この理論は単一緩和現象であり、実験は2つ～3つの緩和時間を持ち実際はどの緩和時間に相当するか明らかでない。

$$I(\ell_m) = W \left( \frac{1}{D\ell_m} - \frac{\omega^{1/2} P}{8 D^{3/2}} \right) \quad (118)$$

### 4—3 構造緩和現象と揺ぎ

二成分会合性液体でアルコール—水のような系が、(臨界溶液ほど強くはないが) 光をあてると白濁してタンパク光を発することが知られている。Vuks と Lisnyanskii<sup>88)</sup>が光散乱と超音波の吸収の濃度依存性に類似性のあることを見出して以来、Romanov と Solovev<sup>89)</sup>は濃度揺ぎによる緩和現象論を発表している。

Romanov と Solovev<sup>89)</sup>の理論は、音波の温度変化や圧力変化が濃度揺ぎの平均値に変化をもたらし、拡散によって新しい平衡状態に達し、これが音波の緩和吸収や分散に寄与するとしている。いま、簡単のために溶液 1 mol が占有する体積を  $V$  として十分小さな体積素辺  $dv$  に分割する。 $dv$  の濃度は一定と仮定して体積素辺  $dv$  の熱力学的 potential を order parameter で展開すると

$$\begin{aligned} \phi(x) \frac{dv}{v} = & \left[ \phi_0(c) + \frac{\partial \phi_0}{\partial c} (x-c) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \varphi (x-c)^2 + \dots \right] \frac{dv}{v} \end{aligned} \quad (110)$$

ここで、 $C$  は平均濃度、 $x$  は  $dv$  中の濃度、 $\phi_0$  は揺ぎのない場合の molar thermodynamic potential、 $\varphi$  は  $\varphi = \partial^2 \phi / \partial c^2$  である。この式で  $\nabla x$  なる項はおとして実験値の adjustable な係数にとりこんでおく。これを  $V$  にわたって積分すると揺ぎがある場合の thermodynamic potential を得る。

$$\begin{aligned} \phi(c) & \approx \phi_0(c) + \frac{1}{2v} \varphi \int_v (x-c)^2 dv \\ & = \phi_0(c) + \frac{1}{2} \varphi \langle (x-c)^2 \rangle \end{aligned} \quad (111)$$

同様にモルエンタルピー  $H$  とモル体積  $V$  に対して、

$$\left. \begin{aligned} H(c) &= H_0(c) + \frac{1}{2} h \langle (x-c)^2 \rangle \\ V(c) &= V_0(c) + \frac{1}{2} v \langle (x-c)^2 \rangle \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

ここで、 $h = \frac{\partial^2 H_0}{\partial C^2} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\varphi}{T} \right)$ ,  $v = \frac{\partial^2 V_0}{\partial C^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}$   $\varphi = \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial C^2}$ , また  $\varphi$ ,  $h$ ,  $V$  は実験データより計算できる。音波による温度変化や、圧力変化が揺ぎの振巾に変化をもたらす拡散によって新しい分布が再現される時ある有限の緩和時間をもつようになる。このようにして、拡散過程に従う緩和方程式は、波数依存が認められるとすると、

$$\frac{\partial \sigma(k)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau(k)} (\sigma(k) - \overline{\sigma(k)}) \quad (113)$$

となる。ここで  $k$  は波数  $\overline{\sigma(k)}$  は  $\sigma(k)$  の平均値であり、 $(x-c) = \sum_k \sigma(k, t) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ ,  $\tau(k) = \ell^2 / 2D$ ,  $\ell$  は interaction length, (ここでは相関距離とはいっていない),  $D$  は相互拡散係数である。また、揺ぎに基づく体積変化は、(音波中では、 $\delta P \sim \delta T \sim \exp i\omega t$  として)

$$\begin{aligned} \delta V &= \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, x} \delta p + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, x} \delta T + \frac{1}{2} v \delta \langle (x-c)^2 \rangle \\ &= -V \kappa_\infty \delta p + V \lambda_\infty \delta T + \frac{1}{2} v \delta \langle (x-c)^2 \rangle \end{aligned} \quad (114)$$

となる。ここで、 $\kappa_\infty$  瞬時圧縮率、 $\lambda_\infty$  は熱膨張係数、である。さらに complex adiabatic modulus  $\tilde{K} = K + i\omega\eta$  を導入して体積粘性が吸収に寄与するので、これまでの結果をつかって

$$\eta_v = \kappa_\infty^2 \frac{V k T}{2 \varphi^2} \left( \frac{v}{V} - \frac{\lambda_\infty}{c p^\infty} h \right)^2 \sum_k \frac{\tau(k)}{1 + \omega^2 \tau(k)^2} \quad (115)$$

また、短波長に関して Debye 分布を仮定してこの式の sum を積分におきかえて吸収を与える表式を得る。

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{Q}{\omega} I(\ell_m) + B(\text{classical}) \quad (116)$$

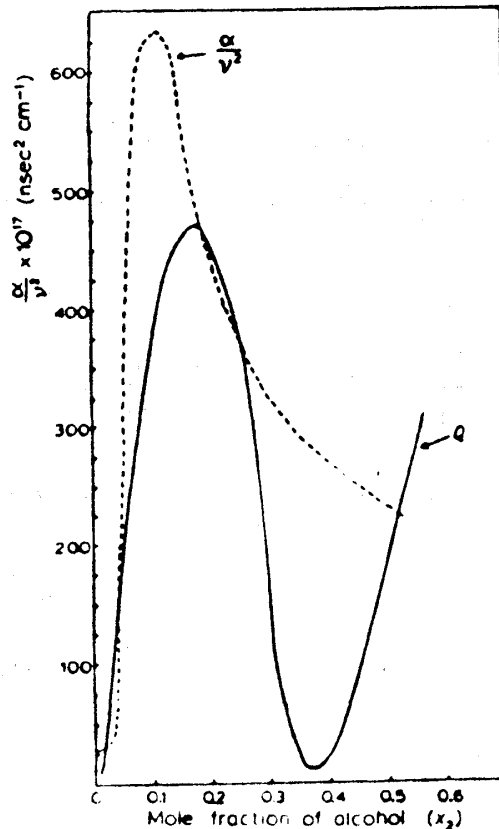
ここで

$$Q = \frac{8 \pi^5 V_m^2 k T}{c \kappa_s \varphi^2} \left( \frac{v}{V_m} - \frac{\lambda_\infty}{c p^\infty} h \right)^2 \quad (117)$$

$$P = 2\pi - \ln \left[ \frac{a \ell_m^2 - \sqrt{2a\ell_m + 1}}{a \ell_m^2 + \sqrt{2a\ell_m + 1}} \right]$$

$$- 2 \left[ \tan^{-1}(\sqrt{2a\ell_m + 1}) + \tan^{-1}(\sqrt{2a\ell_m - 1}) \right] \quad (119)$$

ここで  $a = \omega/2D$  である。(117)式の  $Q$ は、熱力学的 data から計算できるが、 $Q$ theorem と音波の data と best fit して求めた  $Q_{ult}$  と比較することは、static な値と dynamic の値との区別がなされておらず、問題はある。音波の data で 4 つの parameter  $D$ ,  $\ell_m$ ,  $Q$ ,  $B'$  を最適 fit するように決めてやるには、正確な値が求まらないため、理論と実験の比較が実質上出来ないことになる。第(16)図に Blandamer の実験結果とこの理論を比較した結果が示されているが、理論との一致がみられないことと、parameter が多すぎるため確定値がはっきり定まらないことになり今後の研究に待つところが多いといえる。このような揺ぎの緩和現象が、最近なほ議論されているが、これは拡散した理論を発展させない限り、音波の特殊性からにもかかわらずしも結論を導いたことにはならない。



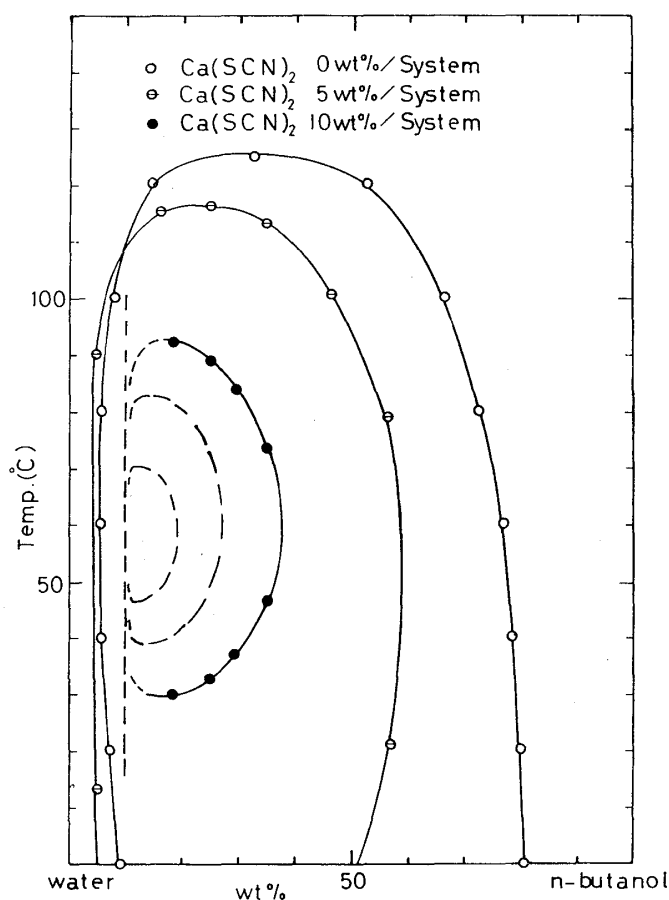
第16図 t-butanol-waterの二成分混合系の吸収  $\alpha/f^2$  の濃度依存性。実線は Romanov-Solov'yev の理論を parameter-fitting させたカーブ (95)。

## § 5 擬似臨界現象と構造相転移

### 5-1 臨界状態への接近

溶液の相分離は、二成分系の分子間の相互作用の強弱、つまり分子間力の balance に関係しているといえる。臨界溶液は分子の複雑な orientation, configuration, structure などにより、熱力学的条件が変化すると溶解の性質が、これらの条件に強く依存するようになる。溶液の場合、原理的には相分離をおこすに必要な熱力学的条件がそろえば、複雑な分子でも相分離はおこる。

また、臨界現象の研究では、全ての熱力学的諸量が、homogeneous functionで表現できるかぎりにおいては、物質の固有の性質によらない universal な性質があることがよく知られている。しかし、こゝではできるだけ単純な分子を考えて、それらの性質をそなえたまゝで、臨界現象に漸近していく過程を考察する。相分離の漸近過程の知識をうるためには、物質を系統的にえらぶ必要がある。最も単純といっても水分子をあつかうかぎりには、water structureの性質の複雑さはさげられないとしても、アルコールの性質は比較的水の性質に似た物理的な性質をもっているので、 $R-OH$ の Alkyl chain の増加の過程が相分離にどう関係するかを動的臨界現象の立場から考察することは興味深い。Aliphatic alcohol ( $C_n H_{2n+1}-OH$ ) をとりあげると、methanol, ethanol, propanol, butanol と  $n$  を変化すると、hydrophobicity が高くなる。つまり hydrocarbon のまわりの水分子は、鎖の数が増すとだんだん細長い分子になり疎水結合のまわりの水分子と親水基のまわりの水分子の balance が破れて水に溶けない状態となり、ついに  $n=4$  (normal-butanol, sec-butanol) で臨界溶液となってしまう。第(17)図に示した、 $n$ -butanolの相図は、篠田による測定結果で  $Ca(SCN)_2$  の塩を添加することによって外部から臨界状態を調節することができる。塩を加えることにより、分子間力、energy level を変化させていることになる。これは、有機系の分子からなる3成分の臨界溶液とは事情が異なり、水にイオンが溶けあった系に溶質が加わるため plait point ではなく、二成分臨界溶液の臨界点をもつといえる。 $Ca(SCN)_2$  の量が 15 w% になると、上限臨界温度と下限臨界温度をもった circle line がどんどん縮んでしまつて、ついに点となり、それ以上の濃度ではとけあつてしまう。このような  $n$ -butanol の外に、butanol には3つの異性体がある (iso-BuOH, sec-BuOH, ter-BuOH)。sec-BuOH



第17図  $\text{n-butanol-water}$ の二成分混合系の臨界共溶曲線の  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  塩による相図の変化(篠田のデータによる(25))。15 wt % 添加すると溶解してしまうので点になる。便覧では  $\text{UCST}(T_c = 124.75^\circ\text{C})$  で、この実験とよく一致している。

も臨界溶液になり UCST で  $T_c = 114.9^\circ\text{C}$  である。

このように butanol は分子量は同じであっても、 $t\text{-BuOH}$ では全ての濃度で水とよく溶けあうようになる。また  $t\text{-BuOH}$ は対称性の高い球形に近い構造をとるので、他の butanol よりも最も水にとけやすい状態となる。またこの相図からもわかるように、 $\text{sec-BuOH}$ では  $T_c$  は少しさがるので、塩を加えるとすれば LCST, UCST共に  $T_c$  はより低温域に移行させることも期待できる。このことから第(17)図の相図の縮まった終点の状態が見かけ上低温相で存在すると仮定することは、不合理ではないので後

述する仮定はこの意味を含んでいる。以上の例でわかる様に、分子の local configuration, local conformation のわずかなちがいで、臨界溶液になるかどうかの微妙なことがおこる。臨界状態の接近といえは  $T \rightarrow T_c$  で無限に臨界(的)溶液特有の longrange の ゆらぎの相関距離が長くなる (macroな stuctre を作る状態に近ずけることが出来る) ため輸送係数が発散したり、非常に強い散乱光を発したりする異常が観測されることがまず気になることである。しかし、上述したことは、物質面ではいかに臨界状態に接近させるかを主眼としたが、これは次にのべる擬似臨界溶液を理解するための必要条件になりうるからである。

## 5-2 擬似臨界現象の音波緩和

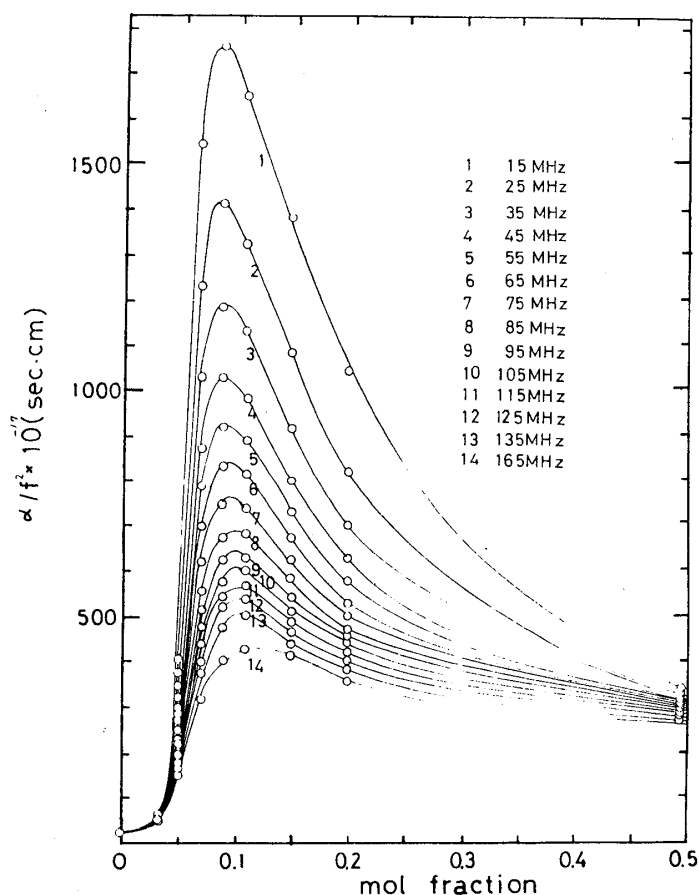
前述したように、二成分の会合性の液体が、ある中間の濃度 (water rich側) で超音波の吸収や音速に異常な peak が観測されることは、古くから知られていた。<sup>78) 79)</sup>しかし、その吸収機構の決め手となる解答は与えられていない。もちろん、一つの物質でも (simple liquid) 条件によっては数個の吸収機構が、関与し、これを分離することは一般に困難と考えられる。液体の複雑さに加えて、さらに binary mixture の場合となると複数個の吸収機構の重なりも当然考えられることで、これを分離することは一般に出来ない。筆者らは、最近、見かけ上相分離を示さない t-butanol 水溶液が、臨界輸送現象と類似の挙動をとることを指摘したが、これを擬似臨界現象と構造相転移としてとらえた。また、ごく最近になって、Vuks<sup>90)</sup>達は同じくこの系で、Rayleigh factor の濃度依存性に二つの peak を見いだした。t-BuOH の mol fraction  $x_2 = 0.15$  の大きな Peak ともう 1 つは、 $x_2 = 0.03$  に peak が観測されるという結果が得られている。

$x_2 = 0.03$  mol の peak で水の構造に関係した ordered clathrate-like structure による三次の相転移であると結論している。しかし 1974 年に Beer と Jolly は、 $x_2 = 0.15$  mol の peak は見い出されておらず、これを不純物による効果であるという comment をしている。Vuks 達の実験の真非はどうであれ、こゝで注目すべきことは  $x_2 = 0.03 \sim 0.08$  mol 近傍で超音波の吸収に drastic な変化がみられ  $x_2 = 0.08$  mol 近傍で吸収の enhancement が観測される。 $x_2 = 0.03$  では、threshold となっていることが第 (18) 図の筆者らの実験からもわかる。このような結果は、1948 年の Burton の初



原田義文

期の実験があり第(14)図にこれを示している。また、最近の Blandemar の結果も、同様の結果を得ている。このように観測者によらず、どれも同じ結果が得られているので、これらの結果は Vuks 達の二つの peak と相関があり、興味深い。第(18)図の横軸

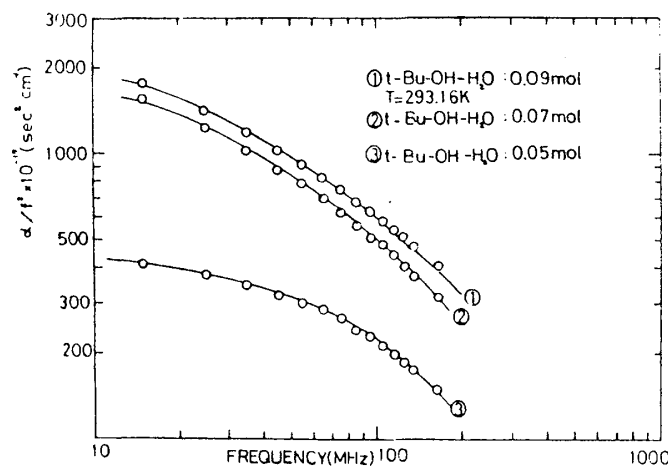


第18図 t-butanol-water の二成分混合系の吸収  $\alpha/f^2$  の濃度依存性。測定温度は 20°C の値。で測定周波数は 15 MHz から 165 MHz の値。

は t-butanol の濃度を mol fraction であらわしており、縦軸には吸収量  $\alpha/f^2$  を、測定周波数は 15 MHz ~ 165 MHz の間を 14 点（縦波音波で、基本周波数 5 MHz の X-cut の quartz の transducer で奇数 mode の over-tone を用いて測定された）、濃度範囲は 0 ~ 0.5 mol の間、温度は 20°C で測定されたものである。

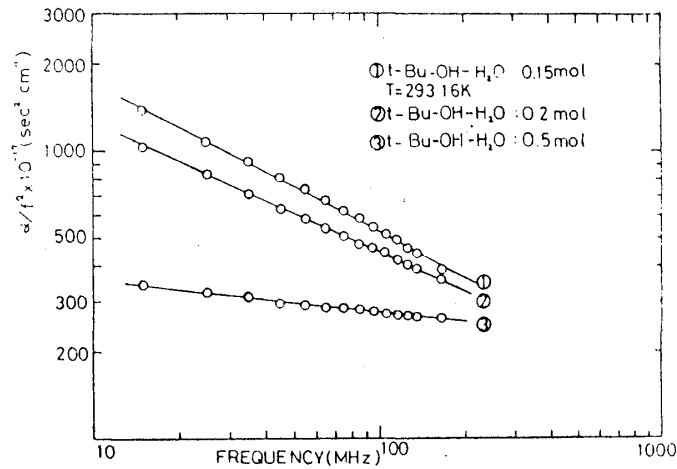
この図では、まず  $x = 0 \sim 0.04$  mol fraction の領域を I,  $x = 0.04 \sim 0.1$  mol fr-

action を領域Ⅱ,  $X = 0.1 \sim$ を領域Ⅲとする。領域Ⅰでは水の吸収の値  $\alpha/f^2 = 2.5 \times 10^{-17} \text{ (sec}^2 \text{ cm}^{-1})$ と同程度の吸収の値, 領域Ⅱでは吸収の enhancement が観測される。領域Ⅲでは大きな吸収値から純粋の *t*-butanol の  $\alpha/f^2$  の値に下降していく様子が見える。領域ⅡとⅢにまたがる大きな吸収の peak を通常 Peak Sound Absorption Concentration PSAC として知られている。第(19)図と, 第(20)図 は超音波吸収測定から得られた緩和曲線を示しており第(18)図 の結果を書きかえたものでもある。PSAC を境に, 領域Ⅱに相当する緩和曲線群第(19)図 と領域Ⅲに相当する緩和曲線群第(20)図にわかれる。領域Ⅲでは log-log plot をすれば, この測定周波数範囲内では log linear になっている。その勾配は, PSAC からのはずれが大きくなるとゆるくなっていて, 領域Ⅱでは同じく log-log plot をしてもその様相が著しく異なった緩和 Spectrum を示している。いずれにしても, 単一緩和現象では表わせない broad な緩和現象であることは確かである。前述した様に, 緩和時間に分布がある場合, 種々の吸収機構の重なりのためこれらの吸収機構を分離する事は一般にできない。緩和の type が, 既に説明してきたように excitation in parallel, excitation in series のどれに属するか, あるいは同程度の energy level の緩和が接近して存在する場合, 各々多数の吸収機構を別個に抽出することは殆んど不可能と考えられるが空間的にも時間的にも dispersion が存在する場合緩和時間は波数に依存するようになる。



第19図 *t*-butanol-water の二成分混合系の Peak 濃度より water-rich 側の緩和カーブ。

①は 0.09 mol, ②は 0.07 mol, ③は 0.05 mol の各場合。実線は実験データにそってそのまゝ結んだカーブを表わしている。



第20図 t-butanol-water の二成分混合系の Peak 濃度より Alcohol-rich 側の緩和カーブ。  
①は 0.15 mol, ②は 0.2 mol, ③は 0.5 mol の各場合。  
実線は実験データにそってそのまゝ結んだカーブを表わしている。

### 5-3 擬似臨界溶液状態の成立条件

これまでに筆者は<sup>11)</sup> t-Butanol-water 系は、臨界的溶液状態になりうることを強調して来たが、二成分臨界溶液の場合溶液中で LCST (下限臨界温度) が存在するための criterion は次の様に表現できる。<sup>92)</sup> LCST の成立条件は、熱力学剰余関数を用いて

$$\frac{\partial^2 (\Delta G^E)}{\partial x_2^2} = - \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (120)$$

$$\frac{\partial^2 (\Delta H^E)}{\partial x_2^2} > 0 \quad (121)$$

$$\frac{\partial^2 (\Delta S^E)}{\partial x_2^2} \geq 0 \quad (122)$$

$$\Delta G^E > 0, \Delta H^E \leq 0, \Delta S^E < 0$$

この様に理想溶液からのエントロピーの大きな負のずれを生ずることになる。 $\Delta G^E$ は正でなければならないから  $T|\Delta S^E| > |\Delta H^E|$  なる条件が成立する。この条件は Rowlinson と Franks によって分類された "typically aqueous solution" の criterion である。しかしこの条件は臨界溶液になりうる必要条件であり十分条件を同時にかねそなえているとはいえない。t-Butanol が擬似臨界的にふるまう条件は以下に述べるが、筆者らはこの系に関する文献をかなり以前から調査していたが、ここ数日前に発見した文献にこれを支持する Frank と Reid の review note に次の様に述べられているので<sup>92)</sup>原文を引用しよう。

For example, Malcolm and Rowlinson have found that for dioxan-water mixtures over a wide temperature range the conditions for an LCST just fail to be met, and indeed for addition of a small amount of a third component is sufficient to cause phase separation.

The properties of t-BuOH-water and THF-water mixtures are similarly close to producing an LCST\* and indeed for THF the existence of an LCST has recently been established at 72°C, i. e., just above the normal boiling point at atmospheric pressure. With the higher alcohols the apolar regions, and hence  $T|\Delta S^E|$ , become all-important, and one finds that the system separates into two phases at all temperatures, with no LCST being apparent, since now the positive deviations from Raoult's law have increased to such an extent that a one-phase system is unstable in certain concentration ranges.<sup>+</sup>

---

\* This is clearly demonstrated by small-angle X-ray scattering.

+ Many of these systems exhibit negative

temperature coefficient of solubility (as can be seen from their phase diagrams), indicating that, if freezing did not occur, a LCST would be observed at some temperature below the freezing point of the system.

原田義文

この系を擬似臨界現象と結論することが、妥当かどうか検討するために、まず臨界溶液と対比させて類似点を列挙する。

- (1)  $\alpha/f^2$  が温度に強く依存すること
- (2) 中間の濃度で音速や吸収に drastic な変化がみられる (PSAC)
- (3) PSAC は二成分臨界溶液の  $\alpha/f^2$  と同程度あるいはそれ以上の大きさになること
- (4) 熱力学的条件が LCST と同条件を満たす  $|\Delta H^E| < T |\Delta S^E|$
- (5) PSAC で緩和時間に極大がありその周波数範囲が二成分臨界溶液とほぼ一致する
- (6) Criticaj Opalescence は臨界溶液ほど強くはないが白濁する
- (7) Exponent はまだ確定していないが、輸送係数は発散する。

これ以外に臨界的な条件になりうる現象として (t-BuOH+W) 系の solubility は低温になるに従って減少すること。Glycerol のような高粘性液体と本質的にちがった(4)の条件はこの系と区別できる。NH<sub>2</sub>, -OH 基, などのように水素結合する会合性溶液はしばしば臨界溶液になること。但し, 1-B<sub>u</sub>OH, 2-B<sub>u</sub>OH-水系は UCST となるが, 臨界状態を controllable にすることができる。また, (t-BuOH-W) 系は非理想溶液で, 同温, 同圧における理想系に対する熱力学混合関数との差として定義された熱力学的剰余関数, 例えば excess Gibbs free energy, excess entropy, excess enthalpy, etc, などのように excess な thermodynamic quantities が定義できて, アルコール水溶液の場合混合熱をともない excess entropy が負になるばかりでなく(4)の条件を満たしなおかつ臨界溶液 LCST の場合と一致する。アルコール水溶液の mixture では dissipative な効果をもった構造的性質を確証できて, 音波の観測領域内に存在する。現在の段階では, 異った mixture 中の構造的効果は同じ原因によっているかどうかは, かならずしも区別できない。このような dissipative な効果の原因としてはアルコール水溶液は clathrate hydrate を作り, この構造自体が long range であることと, 水の proton の短波長の揺ぎは水分子の diffusive motion と oscillatory motion をくりかえし水が構造を作ったり, こわしたりして R-OH を含んだ状態でクラスターの生成, 消滅をくりかえしていることと関係している。このようなクラスタは構造単位の最小の size が必ずしも決定できないにしても, この最小の

液体の動的臨界現象と音波

unit cell が1つの単位となって second neighbor, ……… と次々と水素結合で網目構造を作り異った組成と size のクラスターを作るために濃度揺ぎが大きくあらわれる。この揺ぎは、光散乱の実験以外に X線の小角散乱の実験で Bale, と Shepley, Sorgen<sup>93)</sup> 達によって (t-BuOH-W) 系では  $X_2 = 0.12$  ( $T = 298^\circ \text{K}$ ) で peak を見い出ししており、これを大きな濃度揺ぎによるとしている。これは筆者の測定した (t-BuOH-W) 系の PSAC とほぼ一致する。第(18)図 で PSAC は  $X_2 = 0.1$  となっている。また上述したことを表 1 に示した。

表 1

Physical condition	臨 界 溶 液	擬似臨界溶液
臨 界 点 $T_c$	○	(仮想) ○
輸送係数の発散	○	○
Critical Opalesence( 白濁 )	○	○
臨界共溶曲線 (Phase-diagram)	○	×
熱力学的条件 $ \Delta H^E  < T  \Delta S^E $	○	○
PSAC	○	○
Critical slowing down	○	○
Sound dispersion	○	○

#### 5-4 擬似臨界緩和吸収と Background の緩和

前節までに述べた様に t-BuOH-Water 系は、臨界的条件を満足しているので相分離はおこらなくても臨界現象の二次相転移の理論が適用できる。(t-B-W) 系は二成分臨界溶液のように二次相転移に相当した臨界温度  $T_c$  が陽に表われないが、臨界濃度  $X_c$  を定義できる。また、この系は本来液体-固体相転移であるが液晶 like に考えて二次に非常に近い一次の相転移と解釈すると二成分臨界溶液の川崎の mode-coupling 理論を適用することが出来る。そのためには、ここで改めて次の仮定をもうける。

**仮定 1**  $X = X_c$  で低温相で Freezing point 以下に、仮想臨界温度  $T_c$  が存在するものとする。

**仮定 2** 純二成分臨界溶液のように発散は強くはないが、dynamical scaling law が成立するものとする。

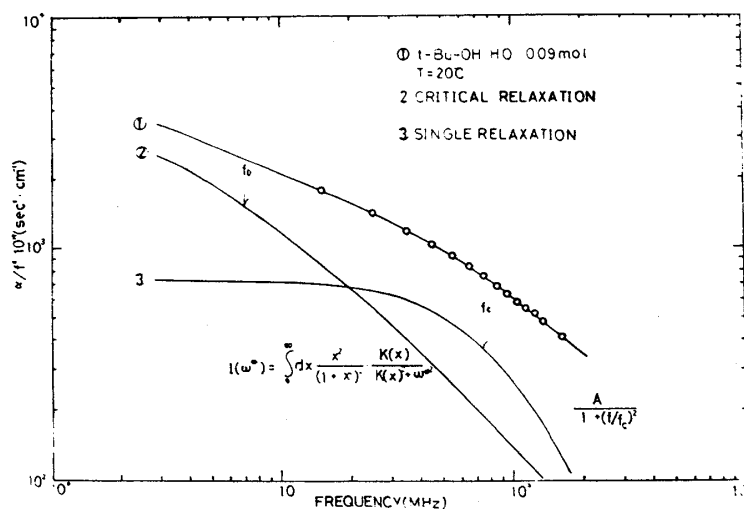
この仮定は前節で議論した様に光散乱や X 線散乱に波数依存性があることが既に確認されている<sup>93)</sup>。しかし、exponent までは、わかっていない。以上のことを確かめると  $\xi$  は濃度ゆらぎに基づく相関距離とすれば、 $X_c$  からはなれた点では  $\xi$  は分子間ポテンシャルの order で温度に強くは依存しないが、 $X_c$  に近づくと  $\xi$  は温度に強く依存するようになり巨視的な scale に発達するようになる。 $X_c$  に近づくと macro な構造を形成するので long range order の揺ぎの拡散時間で特性づけられる緩和過程が期待される。また、前述したようにトリエチルアミン-水系では  $\Delta T = T - T_c \approx 10^\circ\text{C}$  はなれた点でも体積粘性の enhancement が観測されることを知ったが、臨界点からはなれた所でもなおかつ大きな吸収を示す現象は background の緩和と long time tail の寄与によると考えられる。この long time tail の問題は山田と川崎により体積粘性に対する mode-coupling の寄与が臨界点からはなれた所でもなおかつ残ることを見い出している。こゝでは温度依存性に関して、まだデーターがでそろっていないこともあって、濃度依存性と周波数依存性から音波の吸収の Mechanism として、擬似臨界的にふるまうことを超音波のデーター解析より結論した。(t-B-W) 系の超音波吸収の温度依存性に関しては Seffe Kurus Blandarmer の従来の研究があるが、精密な温度測定がなされておらず、そのデーターの数も少ない。

既に指摘したように、臨界溶液の background の補正方法と同様に (t-B-W) 系の total の吸収を与える式は (51) の表現をここで再び

$$(\alpha/f^2)_{\text{total}} = \frac{2\pi A(T)}{U_0(T)f_0(T)} I(\omega^*) + \sum_i \frac{A_i}{1 + (f/f_c)^2} + B \quad (123)$$

として  $i=1$  として解析を行った。しかし、まだ GHz 域に緩和が残ることは予測できるが第(18)図の測定周波数域では妥当といえる。第(19)図と第(20)図に示した超音波パルス法で測定した実験結果を用いてこれを解析した。第(21)図は  $X_2 = 0.09 \text{ mol}$  で PSAC 近傍の場合に相当しこれ以下の濃度既ち water rich 側では log-log plot で湾曲した緩和曲線となるが、第(22)図の  $X_2 = 0.15 \text{ mol}$  の場合即ち alcohol rich 側ではだんだん直線に近い緩和スペクトルを示すようになる。また water-rich 側で水に近い濃度になるに従って擬似臨界的な効果がなくなり単一緩和に近い緩和を示し  $X_2 = 0.04 \text{ mol}$  の水の吸収まで降下すると緩和を示さないようになる。このような複雑な挙動をする原因は水の物性に関係したこの種の会合性二成分液体の特徴とも考えられる。

前述したように、この種の会合性液体の特徴は nearest-neighbour の分子の存在が原因して分子内自由度すなわち分子振動状態および分子の回転状態が強く変化をうけることである。これらの会合は水素結合で結ばれた水の網目構造（例えば Ice Ic-structure



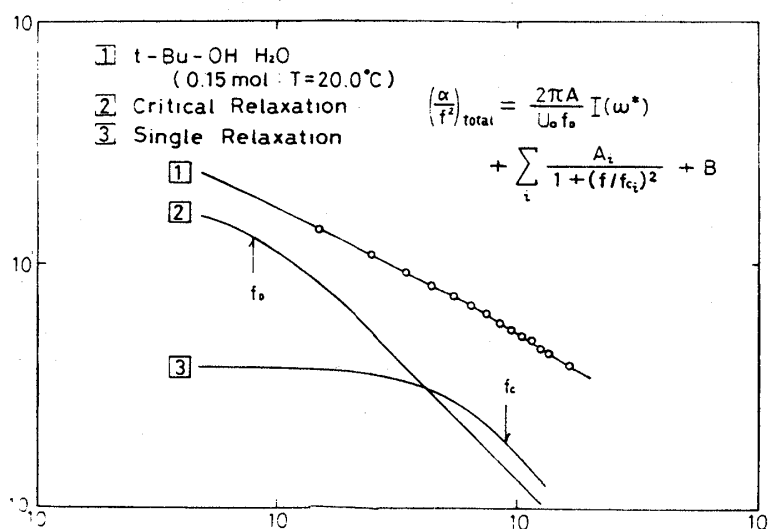
第 21 図 t-butanol-water の二成分混合系の擬似臨界緩和と単一緩和曲線。①は実験曲線、②は臨界緩和。  
②+③=①となる。濃度は 0.09 mol で water-rich 側。



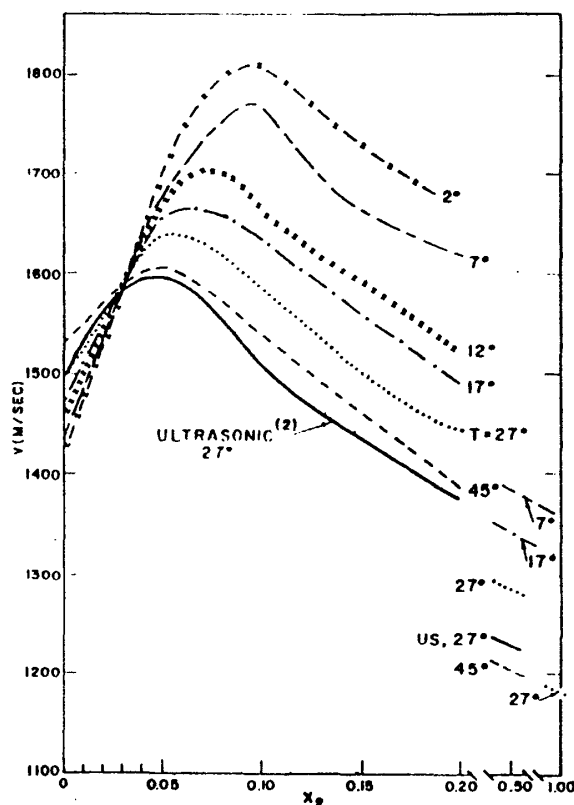
原田義文

など)の中に溶質が拡散するときも水素結合の生成消滅をくりかえして構造を作ったりこわしたりしていると考えられる。しかしこの構造は擬似臨界的な寄与から生ずる揺ぎの scale よりもまだまだ小さな scale で solid like にふるまうと考えられる。この緩和は Stone 達のブリリュアン散乱の GHz 域に観測された緩和時間から考えても予測のつくことである。また最近、和田、小田によって Stone 達の<sup>80)</sup>追試実験が行われており GHz 域の緩和が見出されている。このように水素結合が関与した分子内遷移は一般に緩和周波数が高く、現在の超音波による測定周波数範囲をはるかにこえた周波数域でおこる。第(23)図に示した Stone 達の音速の data (hypersonic Velocity) で Crossover point が 3 GHz では 0.05 mol, 6 GHz では 0.03 mol となっている。

このように吸収に関する PSAC は温度変化に敏感ではなく PSAC は変化しないが、音速の peak つまり PSVC の変化がいちぢるしい点は臨界溶液の場合と異なる点といえる。筆者のおこなった擬似臨界現象+単一緩和の解析では単一緩和の吸収機構として構造相転移を提案した。この相転移は水だけからなる多面体の構造ではなく常に溶質をある程度含んだ構造を作りこのクラスターが崩壊していくとき必ず溶質のプロトンの tunneling をともなうものとする。また一方水の構造の Hall model では open packed structure と closed packed structure の two state model で会合分子を自由エネルギーの



第22図 t-butanol-waterの二成分混合系の擬似臨界と単一緩和曲線。濃度は 0.15 mol で Alcohol-rich 側。



第23図 音速の濃度依存性  
 (  $t\text{-BuOH-H}_2\text{O}$ 系の6 GHzにおける値で実線は低周波の超音波の速度を示す )

高い状態と考えたが、LitovitzとCarnevalは水の超音波吸収の圧力変化の測定から、逆に会合分子が自由エネルギーの高い状態、単独分子が自由エネルギーの低い状態と結論している。しかし、能本はこの考え方では水の会合分子のmol数  $n_a$  に対する水の会合分子のmol数  $n_s$  の比  $n_s/n_a$  の存在が合理的な値をとらないため即ち最大で  $n_s/n_w = 0.825$ 、また最小でも  $n_s/n_w = 0.624$  となるので実験との一致が悪くなることを指摘しHall modelを支持している。Hall modelが正しいと考えて、これを水溶液の場合に拡張すれば、water-rich側ではHall modelに近いtwo state modelとなり、PSAC近傍で会合状態と単独分子状態のエネルギーレベルが同程度となりそれ以上の濃度になるとエ

エネルギー・レベルが反転をおこすようになる。このように、ここでいう構造相転移は water-rich 相と alcohol-rich 相で水の構造に関係した order-disorder の相転移となり solid like にふるまうものと考ええる。しかし、強誘電体の構造相転移と似た面もあるがこれとは関係をもたないので誤解のないように注意していただきたい。また前述した擬似臨界現象に関しては定量的な議論をするまでのデータがないので臨界指数の値までは決定できていないので今後の研究にまつところが多い。構造相転移に関しては、まだ明かでなく定性的議論の範囲にかぎった。また擬似臨界現象となるのは *t*-Bu OH の場合のみ検証したが *Mt* OH, *Et* OH のように鎖の数が少ないところでは構造相転移のみがあらわれることが緩和の様相より知ることができる。

## § 6 お わ り に

以上、液体の動的臨界現象と音波の緩和現象に関して主に水溶液を中心として特に擬似臨界現象の理解に役立つ論文をとりあげたがこれらは決して新しいものとはいえない。筆者の提案した擬似臨界現象と構造相転移が妥当かどうか今後の研究に待つところが多いがむしろ現在の段階ではこれを否定する要素はないようである。水溶液系で臨界溶液になる LCST 系をとりあげたが、これは会合性液体の特殊性と水の構造破壊をとまなう協力現象や液体の集団運動の理解に役立つ可能性があると考えられるからである。臨界溶液の background の緩和を超音波の吸収で確かめた例はほかにないようで筆者の行った補正では単一緩和が残る程度の周波数であるが、GHz 域にも緩和が残ることが予想され background の吸収機構が何に原因しているのか現在のところよく解っていない。<sup>94)</sup> また Mistura のくわしい review があるがこれにはふれなかった。

従来の臨界現象の研究と少し違った側面を積局的にとり入れる様に努力したつもりであるが、これは擬似臨界現象の理解に役立つためと従来の緩和現象論の新たな展開を期待したため全体がかえってまとまらなかったことを御許し頂きたい。

最後に日頃よく御助言を頂いている京大基研川崎恭治教授、*n*-Butanol 系の相図をこの実験のためにわざわざ実験して下さった横浜国立大学篠田耕三教授、能本の理論で相談に応じて下さった能本乙彦教授、川崎理論の詳細な計算を手伝って頂いた本学岩田一良助教授、また最後に日頃から激励下さっている広島大学安永達也教授に心から感謝

します。またこの review は今年の物性若手夏の学校で筆者が若輩のために十分な講義ができなかった部分の補足としたい。

# 文 献

- 1) R. Lucas : J. de physique 8 (1937) 41.
- 2) A. E. Brown and E. G. Richardson : phil . Mag., 4, 705 (1959).
- 3) M. A. Breazeal : J. chem. Phys., 36, 2 (1962) 2530.
- 4) M. Fixman : J. chem. Phys., 36, (1962) 1961.
- 5) K. Kawasaki : Phys. Rev. A, L (1970) 1750.
- 6) K. Kawasaki and M. Tanaka : Proc. phys. Soc., 90, (1967) 791.
- 7) L. P. Kadanoff and J. Swift : Phys. Rev., 166, (1968) 89.
- 8) J. Swift : , Phys. Rev. L 73, (1968) 257.
- 9) Thoen-Garland : pre-print
- 10) G. D'Arrigo, L. Mistura and P. Tartaglia : phys. Rev. A, 1, (1970) 286.
- 11) Y. Harada and Y. Ishida : 19th ompa Bussei Symposium (Nov. 1974)
- 12) A. G. Chynoweth and W. G. Schneider : J. chem. Phys. 19, (1951) 1556.
- 13) M. Cevolani and S. Petralia : Atti Accad. Nazl. Lincei 2, (1952) 674.
- 14) P. Kruus and T. A. Bak : Acta chem. Scand. 20, (1966) 231.
- 15) M. Cevolani and S. Petralia : Nuovo Cimento [10], 7, (1958) 866.
- 16) V. F. Nozdrev and G. D. Tarantova : Soviet Phys. Acoust. (English Transl.) 1, (1955) 249.
- 17) I. G. Makhanko and V. F. Nozdrev : Soviet Phys. Acoust. (English Transl.) 10, (1964) 207.
- 18) R. P. Singh and G. S. Verma : J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) [2], 1, (1968) 1476.

- 19) G.F. Alfrey and W.G. Schneider : Discussions Faraday Soc. 15,  
(1953) 218.
- 20) D. Sette : Nuovo Cimento [X] 1, (1955) 800.
- 21) G. D'Arrigo and D. Sette : J. chem. Phys. 48, (1968) 691.
- 22) A.V. Anantaraman, A.B. Walters, P.D. Edmond, and C. J. Pings  
: J. Chem. Phys. 44, (1966) 2651.
- 23) P. Kruus : Can. J. Chem. 42, (1964) 1712.
- 24) S. Shimakawa : J. Phys. Soc. Japan 16, (1961) 113.
- 25) Y. Harada and Y. Ishida : 20th Ompa Bussei Symposium (NOV. 1975)
- 26) O. Nomoto : J. Phys. Soc. Japan 11, (1956) 818.
- 27) 能本 : 小林理研報告, 第6巻, 第4号 (1956) 209.
- 28) K.F. Herzfeld and F.O. Rice, : Phys. Rev. 31, (1928) 691.
- 29) H.O. Kneser : Ann. Phys. 11 (1931) 761.
- 30) D.G. Bourgin : Nature 122 (1928) 133; Phil. Mag. 7, (1929) 821  
; Phys. Rev. 34 (1929) 521; Phys. Rev. 42 (1932) 721; J.  
Acous. Soc. Amer. 4 (1932) 108; J. Acous. Soc. Amer. 5 (1933)  
57; Phys. Rev. 50 (1936) 355.
- 31) L. Bergmann : "Ultraschall", 6. Aufl. S. Hirzel (1954).
- 32) P. Vigoureux : "Ultrasonics," Wiley (1951).
- 33) E.G. Richardson, : "Ultrasonic Physics", Elsevier (1952).
- 34) B.B. Kudrjawzew : "Anwendung von Ultraschallverfahren bei  
physikalisch-chemischen Untersuchungen" D.V.W. (1955) (originall russi  
an 1952).
- 35) I.G. Mikhailov : Propagation of ultrasonics in liquids (in Russian) 1949
- 36) E. Hiedeman, : "Ultraschallforschung" (1939).
- 37) 能本乙彦, : 超音波—音速度と音の吸収 (1948); 分子音響学 (1940).
- 38) H.O. Kneser, : Molekulare Schallabsorption und dispersion. Ergebnisse  
der Exakt. Naturwiss. 22 (1949) 121.
- 39) J.J. Markham R.T. Beyer and R.B. Lindsay, : Absorption of sound in  
fluids. Rev. Modern Phys. 23 (1951) 353.

- 40) S.M. Karim and L. Rosenhead : The second coefficient of viscosity of liquids and gases : Rev. Modern Phys. 24 (1952) 108 .
- 41) S. Petralia : Nuovo Cimento 9 Supplemento (1952) 1 .
- 42) M. Dubois : J. de physique 12 (1951) 876 .
- 43) D. Sette : Nuovo Cimento, 6 Supplemento (1949) 1 .
- 44) E.G. Richardson : Rev. Modern Phys. 27 (1955) 12 .
- 45) P.S.H. Henry : Proc. Cambr. Phil. Soc. 28 (1932) 249 .
- 46) A. Eucken und R. Becker, Zeits. Phys. chem. 27B (1934) 235 .
- 47) Hoff Lu : J. Acous. soc. Amer 23 (1951) 12 .
- 48) G. Damköhler : Zeits. Elektrochem. 48 (1942) 62 .
- 49) J. Meixner : Ann. Phys. 43 (1943) 470 .
- 50) S.R. De Groot : Thermodynamics of irreversible processes . Amsterdam (1952) 51 .
- 51) H.J. Bauer and H. Roesler : Z. Naturforsch 19a (1964) 656
- 52) H.J. Bauer : Physical Acoustics (Edited by W.P. Mason) II, Part A (1965) 47 .
- 53) L. Landau and E. Teller : Physik. Z. Sowjetunion 10, (1936) 34 .
- 54) K.F. Herzfeld and T.A. Litovitz : Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. Academic Press, New York.
- 55) A.B. Bhatia : Ultrasonic Absorption Oxford , (1967)
- 56) 和田八三久 : 音波物性, 共立出版 .
- 57) J. Meixner : Z. Physik. chem, B53 (1943) 238 .
- 58) J. Meixner : Z. Naturforsch. 4a (1949) 594 .
- 59) J. Meixner : Acustica 2 (1952) 101 .
- 60) J. Meixner : Kolloid-Z. 134 (1953) 3 .
- 61) J. Meixner and H.G. Reik : In Handbuch der Physik (S. Flügge ed.), Vol. III, pp. 413-523. Springer, Berlin.
- 62) R.O. Davies and J. Lamb : Quart. Rev. (London) 11, (1957) 134 .

- 63) S.R. Groot and P.Mazur : Non-Equilibrium Thermodynamics North-Holland Publ. co, Amsterdam . (1962)
- 64) K.F. Herzfeld and T.A. Litovitz : In "Pure and Applied Physics" (H.S.W. Massey . Consulting ed) Vol 7 . Academic Press, New York
- 65) K.Kawasaki : in Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol.V( eds.C. Domb and M.S.Green) Academic Press, London (1975) .
- 66) K.Kawasaki : in Proceeding of the International Conference of Physics Enrico Fermi Course LI (ed. M.S. Green) Academic Press, New York and London (1971) .
- 67) K. Kawasaki and D.Gunton : Progress in Liquid Physics, (ed.c.A. Croxton) Wiley (1976).
- 68) K. Kawasaki : Phys. Rev. A1 (1970) 1750 .
- 69) K. Kawasaki : Ann. Phys. 61, 1 (1970) .
- 70) 能本, 生嶋, 鳥飼 : 音波物性とその応用, オーム社 (1969) .
- 71) 川崎 : 高分子溶液の臨界現象と転移現象, 東大物性研短期研究会 (1975)
- 72) G. D'Arrigo, L.Mistura and P. Tartaglia : Phys Rev. A. 3 (1971) 1718 .
- 73) C.W.Garland D.Eden and L.Mistura : Phys. Rev. Letters(1970) 1161 .
- 74) J. Lamb : in Pysical Acoustics (Edited by W.P.Mason) II Part A (1965) 253 .
- 75) T. Yamada and K.Kawasaki : Prog.Thys. Theor. Phys.(Kyoto) 38, (1967) 1031 .
- 76) S.S. Yun, : J. chem. Phys. 52, (1970) 5200 .
- 77) G.D'Arrigo and D.Sette : J.Chem.Phys. 48 (1968) 691 .
- 78) F.H.Wills : J.Acous.Soc.Amer. 19 (1947) 242 .
- 79) C.J. Burton : J.Acous.Soc.Amer. 20 (1948) 186 .
- 80) J.Stone and R.E. Pontinen : J. chem.Phys. 47 (1967) 2407 .
- 81) K.Oda, R.Hayakawa and Y.Wada : Jap.J.Appl.Phys. 14 (1975) 1113 .
- 82) J.H. Andreae, P.D.Edmond and J.F.Mckellar : Acustica. 15 (1965) 74 .

- 83) G.G. Hammes and W. Knoche : J.chem.Phys. 45 (1966) 4041 .
- 84) R.N. Barfield and W.G. schneiber : J.chem.Phys. 31 (1959) 488 .
- 85) S.Nishikawa and T.Yasunaga : 19 th ompa Bussei symposium (Nov.1973)
- 86) O.Nomoto : J. phys. Soc. Japan. 11 (1956) 827 .
- 87) L.Hall : Phys. Rev. 73 (1948) 775 : 71 (1947) 318 .
- 88) M.F. Vuks and L.I.Lisnyanskii : Ukr.Fiz.Zhur. 7 (1962) 778 .
- 89) V.P. Romanov and V.A.Solo'ev : Soviet Physics -Acoustics. 11 (1965) 68 .
- 90) M.F. Vuks and L.V.Shurapova : Opt. Commu. 5 (1972) 277 .
- 91) C.W. Beer and D.J.Jolly : Opt. Commun. 11 (1974) 150 .
- 92) F. Franks and D.S.Reid : in water vol 2 (ed F.Frank) Plenum Press , New York and London(1973) 359 .
- 93) H.D. Bale, R.E.Shepler and D.K. Sorgen : Phys Chem. Liquid 1 (1968) 181 .
- 94) L. Mistura : in Critical Phenomena, (Licorso) Academic Press Inc. -New York. (1971) 563 .
- 95) M.J. Blandamer and D.Waddington : Advan. Mol. Relaxation Processes . 2 (1970) 1 - 40